

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

Adsorción gas-sólido en los poros del sólido

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Francisco Oltra Oltra

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322349333

T1
66.0
OLT

Adsorción gas - sólido en los poros del sólido

MEMORIA

Que para aspirar al grado de Doctor en Química
Industrial, presenta

FRANCISCO OLTRA OLTRA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro ... *004* ... 3.29.80

Madrid, Abril 1969

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no se hubiera podido realizar sin el constante estímulo y apoyo recibido del Profesor D. Enrique Costa Novella, a quien quiero testificar aquí mi profundo agradecimiento. Sentimiento que hago extensivo a todo el personal que con él colabora en la Cátedra de Ingeniería Química.

Al Dr. D. Tomás Iglesias, agradezco la revisión de los cálculos matemáticos y la ayuda recibida en la confección del programa de cálculo.

Al Dr. D. Enrique Hermana, le debo agradecer su colaboración para el montaje de la instalación de obtención de esferas de gel de sílice.

Finalmente, las medidas de superficies activas del gel se han realizado en el Laboratorio de Urania de la JEN, a cuyos componentes también les quedo agradecido.

<u>CAPITULO I.- Resumen.</u>	1
<u>CAPITULO II.- Introducción.</u>	
II.1.- Prámbulo	6
II.2.- Tecnología de los procesos de adsorción	8
II.3.- Tratamiento riguroso del problema	13
II.3.1.- Aspectos físico-químicos	13
II.3.2.- Transporte de materia en el exterior del adsorbente	19
II.3.3 Transporte de materia en el interior del adsorbente.	21
II.4.- Planteamiento y alcance de la presente investiga- ción	26
<u>CAPITULO III.- Instalación experimental.</u>	
III.1.- Volumen total de la instalación	29
III.2.- Tubo de adsorción	31
III.3.- Compresor	32
III.4.- Medidor de caudal	36
III.5.- Accesorios	43
III.6.- Equipo para la detección de las variaciones de concentración de etileno	45
III.6.1.- Fenómenos lentos	45
III.6.2.- Fenómenos rápidos	45
<u>CAPITULO IV.- Materiales y procedimientos.</u>	
IV.1.- Adsorbente	53
IV.2.- Mezcla gaseosa	55
IV.2.1.- Pureza de los reactivos empleados	55
IV.3.- Procedimiento operativo	57

CAPITULO V.- Medidas realizadas.

V.1.- Medidas previas	61
V.1.1.- Estanqueidad de la instalación	61
V.1.2.- Volumen real de la instalación	64
V.1.3.- Isotermas de adsorción	68
V.1.4.- Situación óptima del captador	74
V.1.5.- Filtrado del ruido	76
V.2.- Medidas definitivas	78

CAPITULO VI.- Discusión de los resultados.

VI.1.- Planteamiento de las ecuaciones generalizadas	80
VI.1.1.- Ecuaciones de balance o cambio de adsorbente	80
VI.1.2.- Balance de soluto en el interior de las partículas	81
VI.1.3.- Balance de soluto en el ^{ex} terior de las partículas	83
VI.1.4.- Condiciones límites	84
VI.1.5.- Resumen	85
VI.2.- Resolución de las ecuaciones simplificadas	86
VI.3.- Programa de cálculo	88
VI.4.- Obtención de los coeficientes de difusión interna D_i	91

CAPITULO VII.- Conclusiones. 100

CAPITULO VIII.- Recomendaciones. 102

CAPITULO IX.- Apéndices.

IX.1.- Cálculo del volumen óptimo de la instalación	104
IX.2.- Medida de variaciones de concentración en fenómenos lentos	107

IX.2.1.- Termistores empleados	108
IX.2.2.- Punte de Wheatstone	108
IX.2.3.- Medidas realizadas	109
IX.3.- Obtención de la gel de sílice	112
IX.3.1.- Precipitación de la gel de sílice . . .	112
IX.3.1.1.- Reactivos emplados	112
IX.3.1.2.- Ensayos previos de gelifi- cación	114
IX.3.1.3.- Descripción del equipo em- pleado	117
IX.3.1.4.- Ensayos de funcionamiento de la instalación	121
IX.3.2.- Lavado de las esferas de gel de sílice	123
IX.3.2.1.- Instalación para obtener el agua desionizada	123
IX.3.2.2.- Lavado de las esferas . . .	124
IX.3.3.- Secado de las esferas de gel de sílice	126
IX.3.4.- Activación de las esferas de gel de sílice	127
IX.3.4.1.- Características generales de la activación	127
IX.3.4.2.- Temperatura óptima de acti- vación	128
IX.3.4.3.- Tiempo de activación mínimo	137
IX.3.4.4.- Perfil de temperatura del horno de activación	138
IX.3.5.- Características de la gel de sílice . .	141
IX.3.5.1.- Tamizado. Tamaño de las esferas	141
IX.3.5.2.- Superficie específica . . .	142
IX.3.5.3.- Porosidad de las partículas	142
IX.3.5.4.- Porosidad del lecho	145

IX.4.- Características de fluidización del adsorbente	146
IX.4.1.- Instalación experimental	146
IX.4.2.- Medidas realizadas	146
IX.5.- Medida de superficies específicas	155
IX.5.1.- Método de medida	155
IX.5.2.- Aparato empleado	158
IX.5.3.- Procedimiento operativo	162
IX.6.- Resolución de las ecuaciones simplificadas de transferencia de materia	165
IX.7.- Lista del programa FORTRAN	181

<u>CAPITULO X.- Referencias bibliográficas</u>	185
--	-----

CAPITULO I.- RESUMEN

Es evidente la falta de datos fundamentales sobre el fenómeno de adsorción. Como consecuencia, el diseño de los aparatos en que desarrollan procesos basados en el mismo, es todavía muy empírico. Casi siempre se realizan ensayos en pequeña escala con el sistema fluido-sólido de que se trate y se extrapolan los resultados a la escala conveniente.

La investigación de que se da cuenta en esta Memoria fué emprendida con el fin de contribuir, en lo posible, a remediar tal situación. A tal objeto se ha desarrollado una nueva y delicada técnica que permite la evaluación correcta de la resistencia global que encuentra un componente de una mezcla gaseosa al adsorberse sobre un sólido. A partir de ella, mediante las correspondientes ecuaciones de balances y las correlaciones que se encuentran en la bibliografía para el transporte del gas que se adsorbe desde el seno de la mezcla hasta la superficie externa del sólido, ha resultado posible evaluar la resistencia parcial correspondiente al fenómeno de adsorción física que se desarrolla en el interior de los poros del sólido, es decir, el llamado coeficiente de difusión interna, sobre el que apenas existen datos concordantes en la bibliografía.

Si se analiza el fenómeno de adsorción gaseosa con detalle, se encuentra que, como en cualquier fenómeno de transporte, éste se puede descomponer en etapas, cada una de las cuales se caracteriza por una determinada resistencia. En el caso concreto de la adsorción gaseosa, estas etapas son tres: transporte de materia desde el seno del gas hasta la superficie exterior de las partículas del adsorbente, transporte de materia en el interior de los poros de éste, y fijación del adsorbato sobre lugares preferenciales de la superficie del mismo. Para la desorción se tendrán estas mismas etapas, solo que los gradientes de concentración serán de signo opuesto a los de la adsorción.

Existe gran cantidad de trabajos teóricos y experimentales que tratan de predecir las condiciones que rigen la primera etapa, o sea el paso del adsorbato desde el seno del gas hasta la superficie exterior del adsorbente. De hecho, la concordancia entre las predicciones teóricas y los valores experimentales encontrados es excelente, por lo que se considera que esta etapa está suficientemente estudiada, y que las correlaciones existentes ofrecen sufi-

ciente garantía.

La difusión del gas adsorbato a través de los poros del adsorbente, es decir, la segunda etapa del proceso global, está muy poco estudiada, siendo casi inexistentes los datos sobre coeficientes de difusión gas-sólido, que caracterizan el fenómeno. Incluso no se conoce con exactitud qué representa dicho coeficiente de difusión: una difusión propiamente dicha, o bien una migración superficial de átomos adsorbidos, o una combinación de ambas, etc.

Finalmente, por lo que respecta a la tercera etapa, o sea la adsorción propiamente dicha, también existen lagunas de conocimiento, debido a que los átomos o moléculas de adsorbato pueden ligarse a los átomos del adsorbente mediante fuerzas tipo Van der Waals, o bien por fuerzas de enlace de tipo químico. El fenómeno se complica porque en realidad, y según las condiciones en que se verifique la adsorción, ambos tipos de fuerzas pueden coexistir y de hecho coexisten. La adsorción del primer tipo, o física, carece prácticamente de energía de activación y tiene lugar por tanto de forma instantánea; la adsorción del segundo tipo, o química, requerirá un cierto tiempo para producirse, dependiendo de la energía de activación necesaria.

En la investigación realizada se han obtenido datos sobre el coeficiente de difusión en el interior del adsorbente, hasta ahora muy escasos en la bibliografía y se ha intentado también diferenciar los dos tipos de adsorción: física y química, cuando ambos coexisten.

Para llevar a cabo las medidas, se montó una instalación experimental consistente en un lecho de adsorción por el que se hacía circular la mezcla gaseosa con el adsorbato. Esta mezcla circula en un circuito cerrado, de modo que al progresar la adsorción varía la concentración en la fase gaseosa del gas que se adsorbe y, por tanto, al mismo tiempo, la presión total del sistema. Midiendo estas variaciones de concentración o presión, se deduce la velocidad global del proceso de adsorción. Cuando se trata de adsorción física, ya se ha dicho que la velocidad de la adsorción propiamente dicha es muy elevada, prácticamente instantánea. Por otra parte, la velocidad del proceso de aporte de adsorbato desde el seno del gas hasta las partículas,

es fácil de deducir mediante correlaciones de la bibliografía; luego midiendo la velocidad global del proceso, puede evaluarse la correspondiente a la difusión del gas en el interior del sólido.

El lecho adsorbente consistió en esferas de tamaño uniforme del gel de sílice. Se eligió este adsorbente por la posibilidad de prepararlo con relativa facilidad como partículas de forma esférica, forma conveniente para poder resolver las ecuaciones de cambio, para lo que se necesitan unas condiciones de contorno sencillas y por tanto una forma geométrica elemental: cubo, esfera, cilindro.

Esta exigencia de la forma esférica, y el hecho de que los adsorbentes industriales varían mucho en sus características según procedan de una u otra hornada, obligó a montar una instalación para la obtención del adsorbente. La instalación consistió fundamentalmente en una columna relativamente alta, llena de aceite, a lo largo de la cual se dejaban caer las gotas del gel de sílice en forma de sol, con lo que adquirían la forma esférica, y al abandonar la columna el gel había endurecido lo suficiente para poder ser recogido sin deformación. Se montaron también unas columnas para desionizar agua, que sirvieron para lavar el gel. Finalmente se secó y activó el gel.

El gas elegido como adsorbato fué el etileno diluido en hidrógeno. Las razones para elegir este sistema fueron dos: en primer lugar, el etileno es uno de los gases industriales de mayor importancia técnica en la actualidad, y en el proceso de su obtención y purificación va siempre ligado al hidrógeno y otros gases; en segundo lugar, la adsorción se ha aplicado industrialmente para separar y purificar el etileno, pero el procedimiento no se ha extendido, quizás debido a esa falta de métodos para predecir las condiciones de funcionamiento del sistema. Los gases empleados procedían de botellas en las que se encontraban puros, mezclándose a las diluciones requeridas.

Para medir las variaciones de concentración o presión del sistema, se pusieron a punto dos métodos. Uno de ellos consistía en un detector de conductividad (termistor) análogo al catarómetro de los cromatógrafos de gases; este sistema resulta útil si las variaciones de concentración del sistema de adsorción son lentas, del orden de decenas de minutos, pudiéndose emplear entonces

un aparato indicador o registrador normal, para obtener los datos de salida. Para variaciones de concentración rápidas, del orden de segundos, se consiguió un sistema de medida de la presión total del sistema, de la que se deducía la concentración de etileno en la mezcla.

Como los ensayos preliminares demostraron que la velocidad de adsorción era del orden de segundos, hubo de utilizarse el segundo de los sistemas citados. Constaba éste de una membrana captadora de presión que reaccionaba ante variaciones muy rápidas de la misma; la membrana transformaba la señal de presión en una señal eléctrica, que se amplificaba convenientemente, y se alimentaba a un registrador fotográfico de velocidad de arrastre de papel muy elevada, hasta 200 mm/s, de modo que podían apreciarse cómodamente 0,01 segundos.

Para interpretar el significado de las curvas experimentales: concentración (presión) frente al tiempo, se plantearon las ecuaciones de cambio aplicables al fenómeno de adsorción, que se simplificaron de acuerdo con las condiciones experimentales en que se verificaba el ensayo. Las ecuaciones diferenciales simplificadas, y sus condiciones de contorno, son de solución muy compleja (obtenida por el método de Laplace) viniendo expresada la concentración (presión) como un sumatorio de infinitos términos, en el que interviene como parámetro precisamente el coeficiente de difusión del gas en el interior de los poros del sólido. Este es precisamente el valor que se buscaba en la investigación, y para su evaluación se operó como sigue:

En primer lugar, se programó la expresión analítica solución de la ecuación, de modo que pudiera utilizarse un computador. Se empleó un computador UNIVAC-UCT, escribiéndose el programa en lenguaje FORTRAN. Después se atribuyeron valores arbitrarios al coeficiente de difusión obteniéndose en el computador soluciones que difieren entre sí por el valor del citado coeficiente. Al dar a este coeficiente valores decrecientes, se iban obteniendo soluciones en las que el sistema de adsorción requería más tiempo para alcanzar las condiciones asintóticas, o sea el equilibrio de adsorción.

A estas soluciones analíticas se superponía la traza experimental obtenida, como se indicó anteriormente, y se observaba cual era el valor del coeficien-

te de difusión que proporcionaba una solución analítica en la que el tiempo necesario para alcanzar el estado asintótico o de equilibrio era el mismo. Se obtenía así el valor del coeficiente de difusión para el sistema en las condiciones del experimento.

Se han obtenido valores del coeficiente de difusión a diversas temperaturas del hecho adsorbente; estos coeficientes son mayores que los que se dan en la bibliografía, justificándose estas diferencias por el hecho de que en muchos casos se implican en los coeficientes de difusión gas-sólido los efectos producidos por dos fenómenos: el transporte de adsorbato desde el gas hacia el adsorbente, y la adsorción química. Se citan trabajos muy recientes en este sentido.

Al mismo tiempo que se obtienen los coeficientes de difusión gas-sólido, objetivo fundamental de este trabajo, se diferencian perfectamente la adsorción física y la química, gracias a la capacidad del sistema de registro, que permite obtener cómodamente los tiempos totales de adsorción física; estos tiempos totales son del orden de 1 segundo. A partir de entonces se inicia la variación de presión debida a la adsorción química, medible ya sencillamente con un manómetro de mercurio, incorporado también al sistema.

Tras las conclusiones de esta investigación, figuran unas recomendaciones, en las que se indican cómo completar la información obtenida, a fin de poder llegar a diseñar un sistema de recuperación y purificación de etileno, a partir de medidas básicas.

CAPITULO II.- INTRODUCCION

II. INTRODUCCION

II.1.- Preámbulo.

El proceso de adsorción se ha venido tratando hasta muy recientemente de una manera totalmente empírica. Basta consultar la obra clásica de Mantell¹, todavía en uso para el diseño de sistemas de adsorción, con su tratamiento fenomenológico del proceso, para advertir tal circunstancia.

No obstante, se observa recientemente un interés especial por el estudio formal del proceso de adsorción; interés que se pone de manifiesto en la cantidad y calidad de publicaciones dedicadas al tema. En particular, se pueden citar aquí dos obras de sistematización que enfocan el problema de forma totalmente diferente a la de Mantell. Se trata de las obras de Vermeulen² y Hiester³ de publicación relativamente reciente.

Junto a las obras indicadas, existe gran cantidad de artículos sobre el tema, que tratan el problema de la adsorción desde un punto de vista formal; y es sintomático el que tales artículos provengan, no de un determinado país, o una determinada escuela de trabajo, sino de varios países, lo que demuestra el interés general sobre el tema. Solo a modo de ejemplo, se da en la bibliografía una selección de trabajos aparecidos últimamente, en los que se trata el problema de la transferencia de materia en adsorción^{4 a 11}.

Indudablemente, este creciente interés se debe a las aplicaciones cada vez más numerosas de la adsorción. Así, en una publicación muy reciente¹² sobre gases industriales, se cita el empleo de la adsorción para: separación de los componentes de aire en instalaciones pequeñas, purificación de hidrógeno, purificación de argón,... etc., indicándose no menos de 20 patentes francesas y americanas, todas ellas posteriores a 1960.

En otro orden de aplicaciones, se tiene la técnica de cromatografía de gases, cuyo elemento esencial es la columna separadora, basada en un proceso de adsorción-desorción selectivo.

En el campo de la ingeniería nuclear, se hace uso del proceso de adsorción, sobre todo, para la retención de los productos activos de fisión que normalmente escapan de los elementos combustibles. Los lechos adsorbentes sirven como columnas de re-

tardo de los productos de fisión, de modo que cuanto éstos son lanzados a la atmósfera su actividad ha descendido ya a niveles tolerables. Las citas bibliográficas que siguen son ejemplo de trabajo recientes sobre adsorción en el campo nuclear,^{13 a 18}

También ha encontrado aplicación este proceso en una técnica de vanguardia como es la obtención de vacíos ultraelevados (del orden de 10^{-13} torr), a base de la utilización de adsorbentes a temperaturas criogénicas,^{19,20}

Todo lo indicado, unido a las cada vez más importantes aplicaciones clásicas de la adsorción como operación ideal para el secado de gases industriales^{21,22} y recuperación de disolventes valiosos,^{23,24} explica la especial atención que su estudio merece.

En los últimos años también se ha desarrollado extraordinariamente una operación en todo paralela a la adsorción; se trata de la operación de cambio de ión, de gran interés industrial, tanto para el tratamiento de aguas, como para la purificación de productos industriales y materiales nucleares.

Una y otra operación suponen la transferencia de materia desde el seno de un fluido hasta ciertos lugares preferenciales de la superficie de un sólido adsorbente; la diferencia estriba en que el fluido es siempre un líquido en el caso del cambio de ión, mientras que en la adsorción suele ser generalmente un gas, y en ciertos casos también un líquido; además, la adsorción se desarrolla mediante átomos o moléculas, mientras que en el cambio de ión intervienen iones, como su nombre indica.

Para el estudio de la operación de cambio de ión, se han seguido métodos que sirven ahora de pauta para el estudio de la adsorción.

La conjunción de todas estas circunstancias motivan la decisión de abordar el problema con toda generalidad. Los resultados que se presentan en esta Memoria, no son por tanto sino el comienzo de un programa de trabajo sobre el tema, iniciado en la Cátedra de Ingeniería Química de la Universidad de Madrid.

II.2.- Tecnología de los procesos de adsorción.

Existen múltiples posibilidades para poder llevar a cabo el proceso de adsorción,²⁵ pero los métodos más empleados en la industria, cuando se trata de adsorción de gases, son los lechos fijos y los lechos móviles.

La disposición más frecuente es sin duda el lecho fijo. Las instalaciones que lo emplean, constan fundamentalmente de dos lechos idénticos; la mezcla gaseosa, uno de cuyos componentes se trata de adsorber, pasa a través del lecho el cual se va saturando de adsorbato. Si la velocidad global de adsorción fuera infinita, entonces el lecho se iría saturando en toda la sección del mismo, dando una región aguas abajo del caudal de gas completamente virgen, mientras que aguas arriba, el lecho estaría saturado; la superficie de separación de ambas zonas, sería una sección transversal del lecho.

Ahora bien, existen resistencias que se oponen a la transferencia de adsorbato desde el seno del gas hasta el adsorbente,²⁶ y éstas hacen que la velocidad de adsorción no sea infinita, sino que el proceso consume un cierto tiempo en llegar a una situación de equilibrio. Ello hace que la separación entre zona virgen y zona saturada del lecho, no sea una superficie nítida, sino una zona cuyo estado de saturación varía a lo largo de la misma según la forma clásica de S.

A medida que progresa la adsorción, la zona de transición se traslada a lo largo del lecho; cuando llega al extremo del mismo, comienza a salir la mezcla gaseosa con cantidades cada vez más importantes del componente que se trata de adsorber, diciéndose entonces que se ha alcanzado el punto de ruptura del lecho.

Si no se quiere por tanto perder el componente que se adsorbe hay que dejar de pasar la mezcla gaseosa por este lecho, y transferirla al segundo lecho de la instalación. Comienza entonces a desorberse el primer lecho y a recuperarse el componente adsorbido.

El tamaño de los lechos hay que calcularlos de manera que se alcance en uno de ellos el punto de ruptura después que el otro ha terminado de desorberse. Es esta exigencia la que determina la necesidad, bien de predecir el compor

tamiento de la operación, bien de comprobarlo experimentalmente en una instalación piloto. Debido a la dificultad de contar con predicciones analíticas, es la segunda alternativa la que se ha seguido hasta hoy en la práctica, exigiendo por tanto para cada caso concreto: cada adsorbente y cada mezcla gaseosa, el plantear una experimentación costosa en planta piloto.

Con objeto de evitar la discontinuidad de la operación, últimamente se ha realizado ésta en lechos móviles. En ellos se descarga continuamente adsorbente saturado y se carga adsorbente virgen, realizándose la desorción en una instalación separada, que puede constar de lechos fijos o móviles.

En este caso, para diseñar adecuadamente los lechos móviles, es necesario disponer de alturas de lecho en las columnas que sean iguales o mayores que la altura de la zona de transición en S, indicada al hablar de los lechos fijos. De otro modo se perdería demasiado componente en la operación de adsorción. Por tanto, también esta forma de operar exige la experimentación en planta piloto, si no se puede predecir analíticamente el comportamiento de la operación.

Un ejemplo clásico es el proceso de hipersorción que fué desarrollado, y ha sido aplicado, precisamente para la purificación y recuperación del etileno a partir de las mezclas gaseosas que lo contienen. En esencia se trata de un proceso continuo que consta de dos lechos móviles montados en una misma columna o hipersorbedor. Uno de los lechos es de adsorción y el otro de desorción.

Los parámetros fundamentales para diseñar la columna, o sea las alturas de lecho correspondientes, se han obtenido en una instalación piloto por la Union Oil Co.,^{27,28} una empresa de desarrollo de procesos; después, la empresa mecánica Foster Wheeler resolvió los problemas de circulación del adsorbente, tanto dentro como fuera de la columna, desarrollando el equipo mecánico necesario que se conoce con el nombre de hipersorbedor.

El equipo completo se ha instalado en las plantas que Dow Chemical Industries posee en Midland, Michigan, para la recuperación de etileno. Parece ser que se trata de un proceso más económico que el resto de los empleados para purificar y recuperar etileno,²⁹ pero su utilización no se ha di-

fundido precisamente por la falta de experiencia y la incapacidad de predecir el comportamiento del proceso con otros productos de partida. Esta incapacidad se puso de manifiesto en la propia reunión de presentación del proceso,²⁷ cuando a su autor se le preguntó cuál sería el comportamiento del proceso si se utilizaban para obtener el etileno, otros crudos que los estudiados en la planta piloto; la contestación fué: "envíeme Vd. una muestra de sus crudos, los ensayaremos en la planta piloto, y le daremos la respuesta".

En las condiciones utilizadas en el proceso, la separación obtenida para el etileno figura en la tabla I

TABLA I

Purificación de etileno por hipersorción. Condiciones típicas.

Componente	Composiciones	
	Gas de partida	Producto
Hidrógeno	39.8	-
Nitrógeno	1.7	-
Monóxido de carbono	0.9	-
Oxígeno	0.1	0.1
Metano	51.3	-
Dióxido de carbono	0.2	2.9
Acetileno	0.2	3.6
Etileno	5.8	92.7
Etano	Trazas	0.7
Total	100.0	100.0

Cuando se trata de adsorber componentes en soluciones líquidas, entonces la operación se suele llevar a cabo por cargas, en forma discontinua. En esta forma de operar, se cargan en un tanque adsorbente y solución a purificar o recuperar, y se agitan conjuntamente hasta alcanzar las condiciones de equilibrio. Luego se separa el adsorbente de la solución mediante: sedimentación, filtración, etc., para desorberlo de forma análoga en otro tanque.

De nuevo se encuentra aquí que el problema fundamental para diseñar el equipo radica en poder predecir el tiempo necesario para que se alcancen en el tanque las condiciones de equilibrio, o valores muy próximos a ellas. Este tiempo depende también en este caso, como en las operaciones realizadas en los lechos, de las resistencias a la transferencia de materia desde el seno del fluido hasta los puntos de adsorción en la superficie interior del adsorbente.

Al no conocerse con garantía los valores de estas resistencias, se recurre para dimensionar el equipo a ensayos en planta piloto. Estos ensayos tienen además en este caso el inconveniente de que la extrapolación de las condiciones de operación de un tanque pequeño agitado a uno grande, no ofrecen demasiada garantía.

Finalmente cabe mencionar que los tanques en que se verifica la adsorción, pueden acoplarse de varias maneras: en serie, en paralelo, en serie-paralelo, con corrientes paralelas, en contracorriente,...etc.

De modo que si se conoce el comportamiento de los tanques individualmente, se puede analizar el conjunto de la operación mediante los sistemas conocidos de las rectas de operación, en combinación con las curvas de equilibrio.

Resumiendo pues lo dicho en este apartado, se puede afirmar que las operaciones de adsorción se llevan a cabo en la práctica sobre la base de ensayos en planta piloto, porque se desconocen los valores de las resistencias fundamentales que intervienen en el proceso de transferencia de materias desde el seno de un fluido hasta las posiciones de adsorción en el interior de un sólido.

A falta de este conocimiento, se ha aplicado en muchos casos, sobre todo para el secado de gases, métodos semiempíricos que simplifican el problema y producen correlaciones más o menos útiles. De las más conocidas para el secado del aire está la de Eagleton y Aliss³⁰ que reduce el problema a la expresión:

$$\frac{dq}{dt} = k_g S (c - c_i) = k_s S (q_i - q) \quad (1)$$

Siendo q la concentración de agua en el sólido, c la concentración de agua en el aire, y S la superficie exterior de las partículas por unidad de peso de adsorbente. El subíndice i indica las condiciones en la interfase, que se supone son las de equilibrio.

Para la gel de sílice empleada, los coeficientes k_g y k_s vienen dados en función del caudal másico G por las expresiones:

$$k_g S = 13.18 G^{0.55} ; \quad k_s S = 7.3 \quad (2)$$

Más recientemente, se han publicado en este mismo sentido varios trabajos del Carnegie Institute of Technology^{31,32} que elaboran más el tratamiento del problema a base de definir nuevos coeficientes de transferencia de materia.

II.3.-Tratamiento riguroso del problema.

Para estudiar el problema de la adsorción con toda generalidad habrá que considerar todos los aspectos que intervienen en el mismo y desarrollarlos con rigor. Estos aspectos, como en cualquier fenómeno de transporte, se centran en los siguientes problemas:

- a) Relaciones físico-químicas entre adsorbente y adsorbato, cuyo conocimiento nos debe proporcionar datos sobre energías intercambiadas en el proceso (calores de adsorción), relaciones de equilibrio y velocidad de la reacción.
- b) Transporte de la sustancia a adsorber desde el seno del fluido hasta la superficie exterior del adsorbente.
- c) Transporte de la sustancia a adsorber en el interior del adsorbente, hasta las posiciones de adsorción.

A continuación se estudian con cierto detalle estos aspectos.

II.3.1.- Aspectos físico-químicos.

Desde un punto de vista físico-químico, el proceso de adsorción se centra en dos cuestiones fundamentales: las relaciones energéticas entre el adsorbente y el adsorbato, o sea la naturaleza y magnitud de las fuerzas que intervienen en el proceso, y que condicionan los datos de equilibrio; y los aspectos cinéticos del problema. A continuación se examinan estas cuestiones con cierto detalle.

Los primeros estudios físico-químicos se llevaron a cabo con sistemas simples: adsorción de gases o vapores sobre superficies metálicas. En estos sistemas, las cantidades de gas que se adsorben son muy pequeñas, así v.g. el wolframio adsorbe hidrógeno en cantidades del orden de 1 cm^3 por cada 3.36 m^2 . No obstante las pequeñas cantidades adsorbidas, como en el metal todos los átomos son iguales, se pueden medir muy bien sus propiedades físicas y las relaciones gas-metal, por lo que este sistema se ha empleado mucho en los estudios teóricos.

Las medidas experimentales se han realizado fundamentalmente con filamentos

metálicos expuestos a atmósferas gaseosas. El parámetro que sirve para contrastar el estado de la superficie metálica, y por tanto la extensión del fenómeno de adsorción, es el llamado coeficiente de acomodación:

$$a = \frac{T'_2 - T_1}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

en donde (fig. 1) T_1 es la temperatura de una molécula de gas que incide sobre el metal, T_2 la correspondiente a la superficie metálica, y T'_2 la temperatura de la molécula de gas que abandona el metal.

El coeficiente de acomodación viene dado por la teoría cinética de los gases según la expresión:³³

$$a = 5.75 \times 10^3 \frac{\sqrt{M T_1}}{P (T_2 - T_1)} q \quad (4)$$

representando q la energía disipada por el filamento en cal/cm^2 , P la presión del gas en dinas/cm^2 , T las temperaturas en grados Kelvin y M la masa molecular del gas referida a la del oxígeno, tomando para ésta el valor 32.

Los gases adsorbidos en las superficies metálicas producen cambios bruscos en los valores de a , y estudiando estas variaciones se llega a obtener datos sobre: la cantidad de gas adsorbido, los calores de adsorción, y como consecuencia de estos datos, las relaciones energéticas en el fenómeno de adsorción, y el mecanismo cinético del proceso.

Las ideas básicas del fenómeno de adsorción fueron sistematizadas y expuestas por el profesor Lennard-Jones y otros investigadores, en una serie de artículos de la Faraday Society en el año 1932³⁴. Fundamentalmente se reducen a admitir que las interacciones entre las moléculas del adsorbente y del gas adsorbido, siguen una ley de potencial análoga a la de la figura 2.

En el trabajo original aparecen representadas dos de tales curvas que fueron calculadas por el autor; una corresponde al sistema cloruro potásico-argón, y la otra al sistema fluoruro sódico-neon. De ellas deduce valores teóricos de los calores de adsorción que coinciden bastante bien con los valores experimentales. Posteriormente, Devonshire,³⁵ uno de los discípulos de Lennard-Jones, dedujo por mecánica cuántica una expresión para este tipo de

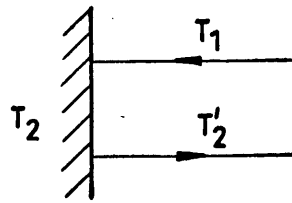


Figura 1

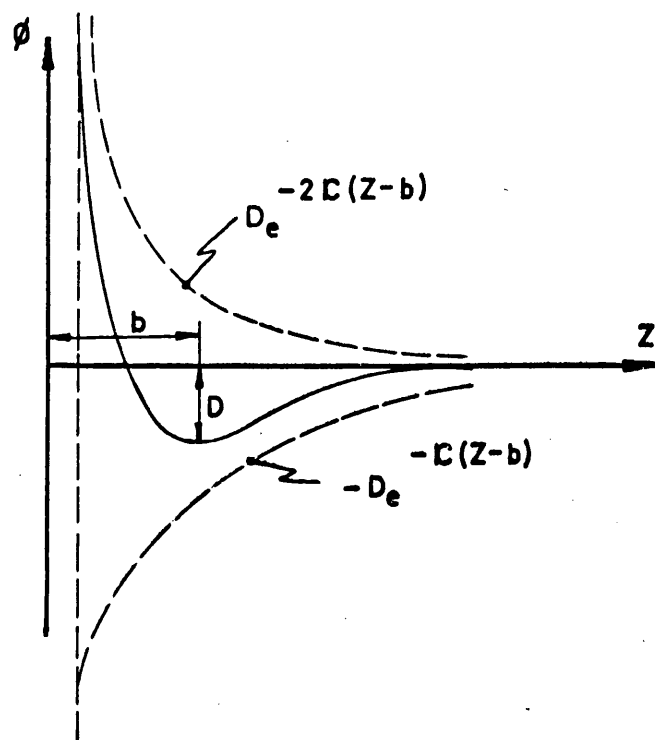


Figura 2

curvas de potencial:

$$\phi = D e^{-2K(z-b)} - 2D e^{-K(z-b)} \quad (5)$$

En donde D es el potencial del sistema cuando éste se encuentra en el estado de mínima energía, siendo entonces z la distancia entre átomos, $z = b$.

Este tipo de adsorción se suele llamar "física", "natural", o de "Van der Waals", y tiene como característica fundamental el que todo átomo de gas que se aproxima suficientemente a un átomo del adsorbente queda adscrito a la superficie de éste con la evolución de un calor de adsorción moderado o pequeño.

En contraposición con el anterior, existe otro tipo de adsorción que se conoce como "química" o "activada", la cual está caracterizada por necesitar en general una cierta energía de activación, y producir calores de adsorción más elevados que en el primer caso. El propio Lennard-Jones trató de explicar este fenómeno, descubierto en la adsorción de hidrógeno sobre níquel por Benton³⁶ y Taylor,³⁷ haciendo referencia a sus curvas de potencial descritas anteriormente. Según Lennard-Jones, el fenómeno se produce (véase la figura 3) porque al mismo tiempo que se adsorbe una molécula de gas, ésta se disocia en sus átomos. La curva 1 representa la energía potencial del sistema sólido-molécula; ésta, al aproximarse al sólido, queda adsorbida físicamente si su energía no es suficiente para alcanzar el punto K; si su energía en cambio es igual o mayor que la correspondiente a K, la molécula puede seguir por la curva 2, que representa la energía potencial del sistema sólido-molécula disociada, y alcanzar una nueva situación de equilibrio caracterizada por una evolución de energía (calor de adsorción) mucho más elevada que en el caso de adsorción física, y por necesitar una energía de activación.

Posteriormente, esta explicación ha sido discutida por algunos, en particular por la escuela rusa,³⁸ dando lugar a una cantidad enorme de trabajos teóricos y experimentales, como puede apreciarse en el capítulo VII de la obra de Hayward.³⁹

No obstante el extenso trabajo experimental sobre este asunto, hoy parece

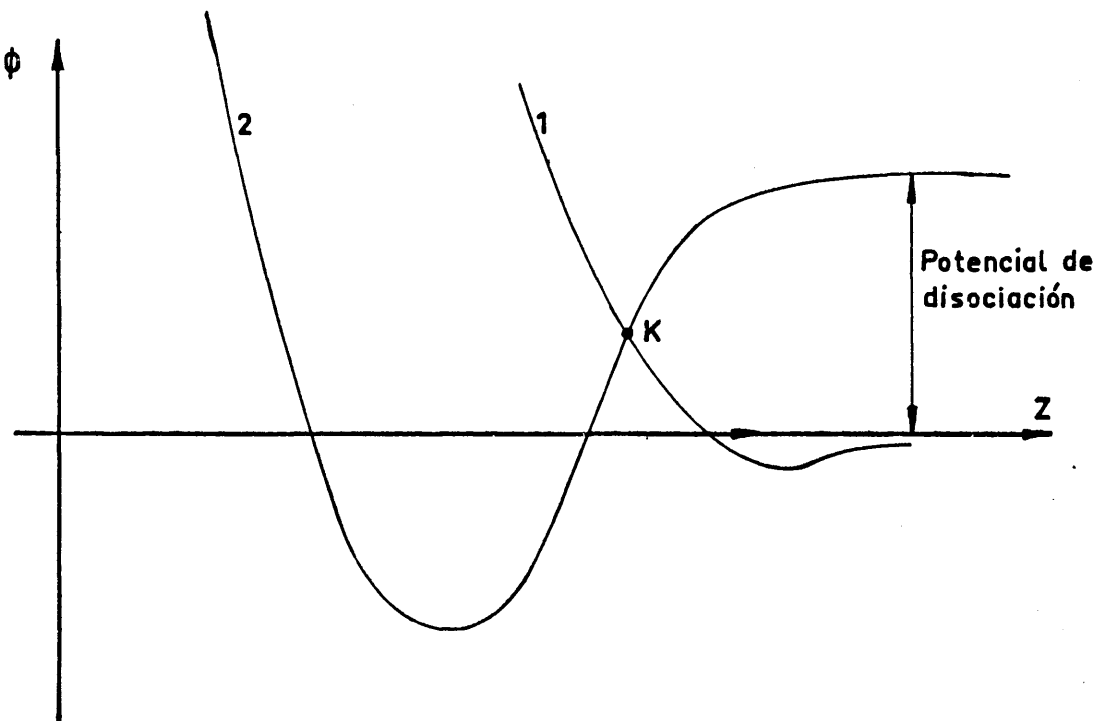


Figura 3

clero que la distinción entre un tipo de adsorción y otro es muy difícil de establecer de modo tajante, pudiendo coexistir ambos fenómenos en un mismo sistema sólido-gas.

Con respecto a las condiciones de equilibrio, han sido, primero Langmuir,⁴⁰ y luego Brunauer, Emmett y Teller^{41,42} los que más han contribuido al avance en este campo, dando lugar a que hoy día se disponga de los elementos necesarios para describir analíticamente cualquier tipo de isoterma de adsorción, pudiéndose deducir de la forma de la misma parámetros importantes para comprender los fenómenos que tienen lugar en el proceso.

Langmuir introdujo la idea fundamental de que no todos los átomos del sólido adsorbente eran equivalentes, sino que existía una gradación de fuerzas de ligadura entre el sólido y el gas, que variaba de unos puntos a otros de la superficie del primero, de modo que ciertas posiciones resultaban favorecidas respecto a otras. Las posiciones más favorecidas se rellenarían primero de moléculas de gas adsorbido, o sea a presiones más bajas, que las restantes.

Con estas ideas básicas logró deducir una ecuación para las isothermas de adsorción, que reproducía los datos de muchos sistemas reales. La forma de esta ecuación es:

$$V = \frac{V_m A p}{1 + A p} \quad (6)$$

en donde V es el volumen real de gas adsorbido y V_m el volumen de gas necesario para cubrir toda la superficie del adsorbente con una capa monomolecular de gas; ambos valores por unidad de peso de adsorbente. P es la presión del gas, y A una constante empírica.

El mérito de Emmett y sus colaboradores consistió en perfeccionar la teoría al suponer que sobre las superficies adsorbentes se puedan formar varias capas de gas superpuestas en vez de una sola, debido a fuerzas residuales sólido-gas que se van debilitando a medida que crece el número de capas. Con su teoría han explicado formas de isothermas de adsorción más complejas que las de Langmuir. De hecho, todas las formas de isothermas

de adsorción conocidas pueden reproducirse mediante su ecuación generalizada, que tiene la forma:

$$V = \frac{V_m C x}{1 - x} \left[\frac{1 + (0.5 n g - 0.5 n)^{n-1} - (n g + 1)x^n + (0.5 n g + 0.5 n)x^{n+1}}{1 + (C - 1)x + (0.5 C g - 0.5 C)x^n - (0.5 C g + 0.5 C)x^{n+1}} \right] \quad (7)$$

representando C y n parámetros que dependen de la forma de la isoterma; $q = e^{Q/RT}$ siendo Q el calor de adsorción y x es la razón entre la presión del gas y la presión de saturación.

Cuanto antecede se refiere al fenómeno de la adsorción en estado estacionario, es decir a las fuerzas en juego y a las leyes que las gobiernan en el equilibrio. También es de suma importancia el conocimiento de los mecanismos cinéticos. Mediante una teoría cinética elemental se deduce la ecuación:

$$V = \frac{K_1}{K_2} \left[1 - e^{-K_2 \theta} \right] \quad (8)$$

en la que las constantes K_1 y K_2 tienen los siguientes valores:

$$K_1 = \frac{K'_1 P}{(2\pi m kT)^{1/2}}; K_2 = \frac{K'_1 P}{K'_2 (2\pi m kT)^{1/2}} + \frac{K'_3}{K'_2} e^{-\frac{\chi}{kT}} \quad (9)$$

representando: θ el tiempo, k la constante de Boltzman, m la masa de una molécula adsorbida, χ la energía de activación, K'_1 , K'_2 y K'_3 constantes cinéticas, y el resto de los símbolos el significado ya especificado previamente.

La ecuación (8) conduce a curvas cinéticas cuya forma depende de los valores experimentales de K'_1 , K'_2 y K'_3 .

Generalmente se admite que cuando se trata de adsorción física, es decir, sin energía de activación ($\chi = 0$), el fenómeno transcurre de forma prácticamente instantánea. En cambio, si se trata de adsorción química o activada, se requieren tiempos apreciables para alcanzar el equilibrio. A esta conclusión han llegado muchos investigadores como Wolkenstein,³⁸

Hougen,⁴³ Hayward,³⁹ Rideal,⁴⁴ Taylor⁴⁵ entre otros.

Sin embargo, en ninguna de las referencias bibliográficas, se precisa el significado del término instantáneo, mientras que para los casos de adsorción activada, se citan cifras del orden de los minutos o decenas de minutos para alcanzar los equilibrios correspondientes.

Conviene resaltar también que parece opinión generalizada el que ambos fenómenos de adsorción física y activada, puedan coexistir en ciertos intervalos de temperatura, que dependen de cada sistema sólido-gas en particular. Para temperaturas inferiores a las de coexistencia, prevalece la adsorción física, y para temperaturas superiores, la adsorción química. En este sentido se pronuncian Taylor,⁴⁶ Benton,⁴⁷ Burrage,⁴⁸ y así lo corrobora Hayward³⁹ en su reciente libro.

De cuanto antecede se desprende, que el fenómeno de la adsorción es de naturaleza compleja. En líneas generales se puede afirmar que, cuando se trata de adsorciones de tipo físico, sin prácticamente energía de activación, la velocidad de adsorción es muy elevada y no influye en el proceso global. Recientemente⁶³ se ha comprobado experimentalmente esta afirmación al estudiar la adsorción de nitrógeno por un adsorbente inerte (vidrio), es decir en un caso en que se asegura prácticamente una adsorción de tipo físico. En cambio, las adsorciones de tipo químico presentan una velocidad lo suficientemente lenta para influir en la velocidad global del proceso; así, los mismos autores de la anterior referencia han comprobado⁶¹ que cuando se adsorben vapores de alcohol etílico sobre gel de sílice, la velocidad de adsorción es lenta, sobre todo bajo ciertas condiciones favorables: temperaturas elevadas y pequeño tamaño de partículas adsorbentes, adscribiendo éste efecto a la lentitud de la adsorción química. Más adelante se volverá a insistir sobre este tema. De cualquier modo, cuando coexisten la adsorción física y química, el problema de la distinción de los efectos de una y otra no está resuelto.

II.3.2.- Transporte de materia en el exterior del adsorbente.

Lo dicho en el apartado anterior se aplica a las moléculas de adsorbato una vez que están en situación de entrar en contacto con las posiciones activas del adsorbente, en las cuales han de fijarse.

No obstante, antes de llegar a tal situación han de recorrer un largo camino. Este camino ofrece dos etapas claramente diferenciadas: el transporte del adsorbato desde el seno del gas hasta la superficie exterior de las partículas de adsorbente, y el transporte a través de los poros del propio adsorbente.

En este apartado, se exponen los problemas relativos a la primera de estas etapas.

El transporte de materia desde el seno de un gas hasta la superficie exterior de las partículas que forman un lecho, es un fenómeno de gran interés para muchos procesos de enorme importancia industrial: catálisis, secado, fluidización,.... etc. No es por tanto de extrañar que exista una enorme bibliografía sobre el tema.

Prácticamente en todos los casos, el fenómeno se correlaciona a base de definir un coeficiente de transferencia de materia y expresar dicho coeficiente en función de las variables del sistema.

En una revisión de todo el material experimental disponible, y de las correlaciones que mejor reproducen los datos experimentales, Gamson⁴⁹ ha formulado una correlación generalizada que recoge los datos experimentales obtenidos tanto en lechos fijos como fluidizados, con transferencia de materia desde el lecho hacia el fluido o viceversa, y tanto para gases como para líquidos. El tamaño de las partículas para el que es aplicable la correlación, varía entre 2.2 y 15 mm. La correlación de Gamson es la siguiente:

a) Para valores del número de Reynolds modificado mayores que 100

$$j_d = 1.46 \left(\frac{G}{a \mu} \right)^{-0.41} (1 - \phi)^{0.2} \quad (10)$$

b) Para valores del número de Reynolds modificado menores que 10

$$j_d = 17 \left(\frac{6G}{a\mu} \right)^{-1} (1 - \alpha_e)^{0.2} \quad (11)$$

c) Para valores intermedios se interpolaran los valores de j_d de la tabla II.

TABLA II

$\frac{j_d}{(1 - \alpha_e)^{0.2}}$	Re_M
1.70	10
0.89	20
0.48	40
0.35	60
0.24	100

En estas expresiones, el número de Reynolds modificado Re_M se refiere al parámetro: $Re_M = \frac{6G}{a\mu}$, en donde a es la superficie de transferencia de materia por unidad de volumen de lecho; G es el caudal másico por unidad de sección del reactor o tubo empleado y μ es la viscosidad de la mezcla gaseosa.

α_e representa en ambas ecuaciones la porosidad del lecho, y los factores j_d son los factores de Colburn para transferencia de materia, los cuales vienen dados por:

$$j_d = \frac{k_g Ci_f M_m}{G} \left(\frac{\mu}{\rho D_v} \right)^{2/3}_f \quad (12)$$

representando k_g el coeficiente de transferencia de materia, Ci el valor medio de la concentración del gas inerte, que no se transfiere, ρ la densidad del gas, M_m la masa molecular media del gas, y D_v el coeficiente de difusión de la mezcla gaseosa. El subíndice f indica que las propiedades afectadas deben evaluarse como valores medios en la película que se forma sobre la superficie externa del sólido y a través de la cual se realiza la transferencia de materia.

La desviación típica para diversos sistemas, tanto líquidos como gaseosos y con lechos fijos y fluidizados es de $\pm 10\%$, procediendo los datos experimentales de varios autores. Esta concordancia motiva el uso generalizado de las correlaciones (10) y (11), incluso anteriormente a la recopilación de resultados hecha por Gamson; Hougen⁵⁰ las emplea en un estudio de adsorción con gel de sílice.

11.3.3.- Transporte de materia en el interior de las partículas.

Por lo que respecta a las medidas y cálculos realizados sobre la difusión en el interior de las partículas de adsorbente, hay que decir que unas y otros son escasos. Normalmente, el proceso se suele caracterizar por un coeficiente de difusión D_i , no disponiéndose en general de correlaciones para su evaluación ni de medidas específicas del mismo. No es por tanto de extrañar que los esfuerzos actuales en las escuelas que trabajan sobre adsorción, se dirijan hacia la evaluación de este coeficiente.

Hay que señalar que el problema ha sido abordado en las operaciones de cambio de ion,^{51,52} en donde normalmente es la resistencia interna la dominante en el proceso global, debido a los pequeños valores del coeficiente de difusión interna líquido-sólido.

Los primeros estudios realizados según esta línea de trabajo en el campo de la adsorción, fueron debidos a Edeskuty y Amundson,^{53,54,55} quienes abordan el problema de calcular los coeficientes de difusión en el interior de partículas, eligiendo para ello un proceso de adsorción en el que la resistencia global estuviera controlada por la resistencia a la difusión en el interior de las mismas; se trataba del sistema fenol en solución acuosa adsorbido por carbón activo, con el que obtuvieron valores experimentales del coeficiente de difusión del orden de $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Estos autores idearon una técnica experimental muy sencilla y un planteamiento teórico riguroso del problema. La técnica consiste en mantener un adsorbente en agitación con la solución a adsorber, la cual tiene un volumen constante, y pasa desde una concentración inicial C_0 en el tiempo cero, a una concentración final inferior C_∞ al cabo de un tiempo lar

go, cuando se alcanza el equilibrio; la representación de la curva concentración-tiempo permite calcular el coeficiente de difusión interna, asegurando con una buena agitación que la velocidad de transferencia en el exterior de las partículas es suficientemente grande para que la correspondiente resistencia resulte despreciable al considerar la resistencia total del proceso.

Esta misma técnica fué seguida por Estrada,⁵¹ para estudiar la difusión en el proceso de cambio de ión.

En otra línea de trabajo, Carman^{56,57} describe una serie de técnicas experimentales para determinar coeficientes de difusión en el interior de partículas adsorbentes, a base de emplear lechos diferenciales. De estas técnicas, la más empleada ha sido la que Carman denomina de "flujo no estacionario", consistente en disponer un lecho diferencial en equilibrio de adsorción con un adsorbato a una presión parcial dada; en un instante determinado, la presión parcial del componente adsorbible se cambia bruscamente a un valor próximo, siguiéndose entonces el aumento de la cantidad de sustancia adsorbida en el lecho en función del tiempo, hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. Una forma de desarrollar esta técnica experimental, es la llamada por Carman de "volumen constante" en que el adsorbente y el adsorbato están en un sistema a volumen constante en condiciones iniciales de equilibrio; la presión parcial del componente adsorbible se aumenta, aumentando la presión total del sistema, y el aumento de sustancia adsorbida con el tiempo está ligado a la disminución de presión total con el tiempo, siendo este parámetro el que se registra de forma relativamente sencilla.

El propio Carman⁵⁷ empleó esta técnica para medir el coeficiente de difusión del butano normal en el interior de partículas de gel de sílice. Obtuvo valores de este coeficiente que dependían fuertemente de la concentración, pero que oscilaban alrededor de $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La misma técnica ha sido utilizada posteriormente por otros autores, y así en Rusia, Golbert y Alexeyeva⁵⁸ modificaron el método general para obtener los coeficientes de difusión del etileno diluido en hidrógeno en el interior de partículas de carbón activo. Los valores obtenidos para los

coeficientes de difusión, dependen también de la concentración de etileno, y oscilan entre 1.5 y $13.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. En nuestro país Vian⁵⁹ ha seguido un procedimiento análogo para determinar el coeficiente de difusión de tolueno y/o naftaleno en el interior de partículas de gel de sílice, como un medio más para caracterizar una serie de geles de sílice que obtiene de formas diversas. El orden de magnitud de los coeficientes de difusión que obtiene es de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Finalmente, en fecha muy reciente, ha aparecido un trabajo del Batelle Memorial Institute⁶⁰ en el que se aprovecha un aparato BET de determinación de superficies específicas para medir el coeficiente de difusión de nitrógeno en el interior de partículas de gel de sílice. Los valores obtenidos para los coeficientes de difusión son del orden de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Por tanto se observa que todos estos métodos de medida basados en el procedimiento de Carman dan unos valores del coeficiente de difusión interna gas-sólido muy pequeños, del orden de $10^{-5} - 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, que son los valores típicos por otra parte de sistemas líquido-sólido, según las medidas de Edeskuty y colaboradores. A nuestro juicio, los métodos basados en el procedimiento de Carman adolecen del defecto de incluir como resistencia a la difusión interior, la resistencia a la transferencia externa, ya que en todos los casos se trata de sistemas gas-sólido estacionarios en los que la transferencia exterior es lenta e influye por tanto decisivamente en el proceso. Basamos esta opinión en los valores obtenidos por nosotros para el coeficiente de difusión interna, que concuerdan en orden de magnitud con los obtenidos en una serie de trabajos según las ideas de Edeskuty, publicados muy recientemente. En efecto, un grupo investigador de la Universidad de California (Davis), dirigido por el profesor Smith, enfoca el problema de la adsorción de forma rigurosa, planteando y resolviendo satisfactoriamente las ecuaciones diferenciales simultáneas que caracterizan el proceso. El problema general lo presentaron estos autores en 1965⁶¹ considerando todas las posibles combinaciones de resistencias a la transferencia de materia y resolviendo analíticamente las correspondientes ecuaciones,^{62,63,64} o bien utilizando las soluciones analíticas aportadas por otros.^{65,66} En esta serie de trabajos magníficos, los autores

obtienen datos experimentales en lechos fijos, de los que deducen las curvas S de ruptura de lecho, que a su vez calculan analíticamente. Las curvas analíticas son función de uno, dos, o tres parámetros, uno de los cuales es siempre el coeficiente de difusión interna, según intervengan en el proceso una, dos o tres resistencias dominantes. Al acoplar las curvas analíticas a las experimentales, obtienen el valor del parámetro aplicable al caso considerado.

En particular, han estudiado experimentalmente los dos sistemas siguientes: adsorción de N_2 sobre esferas de vidrio adsorbente "Vycor" y adsorción de alcohol etílico por gel de sílice. En el primero, la resistencia dominante es la difusión en el interior de las partículas, mientras que en el segundo influyen tanto la resistencia a la difusión interior como la adsorción superficial propiamente dicha. Para el primer sistema obtienen un valor del coeficiente de difusión interna de $0,04 \text{ cm}^2/\text{s}$, y para el segundo, el valor del coeficiente depende de la temperatura, pasando de $0.13 \text{ cm}^2/\text{s}$ para 90.5°C a $0.019 \text{ cm}^2/\text{s}$ para 155°C .

Estos valores son del orden de 10^3 veces mayores a los citados anteriormente y coinciden en orden de magnitud con los obtenidos por nosotros, como se verá más adelante.

El significado de este coeficiente de difusión interna no es muy claro, ya que en el proceso de transferencia de materia a lo largo de los poros de un sólido intervienen diversos mecanismos.⁶⁷ Por un lado interviene la difusión gaseosa propiamente dicha, es decir la que tiene lugar mediante choque de moléculas entre sí y con las paredes; al chocar con las paredes las moléculas pueden rebotar, o bien quedar adsorbtas a la posición de choque en forma adsorbida, hasta que al cabo de un cierto tiempo de retención pasan a formar parte de nuevo de la masa gaseosa, de acuerdo con la idea dinámica que hoy se admite para el equilibrio de adsorción. Esta difusión en el seno del gas del interior de los poros, se suele caracterizar por el coeficiente de difusión D_p .

La capa de moléculas adsorbidas forma en realidad un gas bidimensional de densidad mucho mayor que el gas real, a su vez se difunde a lo largo de

las paredes de los poros del adsorbente, contribuyendo grandemente a la difusión general en el interior del sólido. Este movimiento del gas bidimensional se realiza de dos formas distintas:

- a) Mediante impactos de las moléculas gaseosas entre sí y con los átomos del adsorbente, de una forma totalmente aleatoria.
- b) Mediante saltos de una posición de adsorción a otra, venciendo barreras de potencial intermedias, para lo cual se necesita acumular en cada molécula que salta una cierta energía de activación.

El mecanismo a) es mucho más importante que el b), y en general los autores no suelen distinguirlos, refiriéndose solamente a una difusión superficial como componente importante de la difusión en el interior de los poros. Esta difusión viene caracterizada por el coeficiente D_s .

Se suele suponer^{63,68,69} simplemente que el coeficiente de difusión en el interior de las partículas, D_i , es la suma de ambos coeficientes:

$$D_i = D_p + k D_s \quad (13)$$

en donde k es la pendiente de la isoterma de adsorción en el punto considerado, justificándose su incorporación en la expresión (13) más adelante, en el capítulo VI.

La medida experimental independiente de ambos coeficientes de difusión.

D_p y D_s es todavía más difícil que la D_i y los valores existentes son más dispersos.

II.4 Planteamiento y alcance de la presente investigación.

En los apartados que anteceden, se ha puesto de manifiesto que la tecnología de la adsorción se basa fundamentalmente en datos empíricos, circunstancia que no ha favorecido al desarrollo de esta operación.

De los fenómenos básicos implicados en la operación de adsorción, existen pocos datos, siendo estos contradictorios, en lo que al transporte de materia en el interior del sólido adsorbente se refiere.

En consecuencia se proyectó medir el coeficiente de difusión interna en los sistemas gas-sólido. Se pensó en la fase gaseosa etileno diluido en hidrógeno. Por dos razones: en primer lugar el etileno es actualmente uno de los gases industriales de mayor importancia técnica, de modo que cualquier trabajo que se refiera al mismo puede tener consecuencias técnicas importantes; ya que, en el proceso de obtención de este gas, se parte de corrientes gaseosas en las que se halla diluido con hidrógeno y acompañado de otros hidrocarburos (Tabla I). En segundo lugar, la adsorción se ha aplicado industrialmente para separar y purificar el etileno. Se quiso evitar en principio la complejidad del caso práctico industrial, eliminando en la investigación todos los demás gases impurificantes, para poder mejor interpretar los resultados de los ensayos. Por ello se consideró conveniente utilizar mezclas artificiales de hidrógeno-etileno a base de gases muy puros.

Como adsorbente se pensó en la gel de sílice activada, a sabiendas que quizás no fuera el adsorbente más adecuado para la adsorción del etileno. No obstante, la razón de su elección fué la necesidad de disponer de un adsorbente con forma geométrica definida y sencilla, para poder resolver más fácilmente las ecuaciones analíticas planteadas. Se daba la circunstancia de que, en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, ⁷⁰ Hermana⁷⁰ había puesto a punto un procedimiento de obtención de esferas de forma muy perfecta tanto de gel de sílice como de sílice-alúmina. Se pudo disponer así de un método que proporcionaba esferas de gel de sílice de tamaño uniforme y de composición y características homogéneas, pues es sabido la gran dispersión de características que ofrece la gel de sílice del mercado según proceda de una u otra hornada.

Elegido el sistema de trabajo, se consideró que la instalación para realizar los ensayos debería reunir las siguientes características: un circuito cerrado, en el que la mezcla gaseosa elegida en cada caso pudiera circular a través del lecho de adsorción. La circulación del gas se conseguiría mediante un compresor estanco de caudal adecuado para poder mantener en estado de fluidización el lecho de adsorción. De este modo, se podría afirmar que en cada momento las propiedades del lecho y las del gas serían homogéneas y que por tanto no existirían gradientes de concentración en los mismos.

Al circular la mezcla gaseosa por el lecho, el etileno comenzaría a adsorberse, y como se trataría de un circuito cerrado, la disminución de concentración de etileno en la mezcla, implicaría una disminución proporcional de la presión total del sistema; midiendo por tanto la variación de la presión del sistema en función del tiempo, se tendría una medida de la variación de concentración.

Ante la eventualidad de que la variación de presión resultase un fenómeno muy rápido, para su correcta medida se hacía necesario disponer de un sistema de registro de muy poca inercia y gran velocidad. Este sistema se pensó pudiera consistir en una membrana muy fina que midiese pequeñas variaciones de presión y las transformase en impulsos eléctricos, los cuales pudieran ser recogidos en un registrador óptico de gran velocidad.

El resultado de los ensayos serían pues curvas presión-tiempo, que indicarían la velocidad del proceso global de adsorción. Estas curvas pueden predecirse analíticamente si se conoce:

- a/ La velocidad del transporte de materia en el seno del gas hasta las partículas de adsorbente,
- b/ El transporte de materia en el interior de las partículas, o sea el coeficiente de difusión D_i .

Ya se ha dicho que existen datos suficientes en la bibliografía para predecir el apartado a/; lo que se haría entonces es tomar el coeficiente D_i como parámetro y, variando éste, obtener una familia de curvas; aquella que mejor coincidiese con la curva experimental, nos daría el valor del coeficiente D_i del ensayo. Se trataría por tanto, de un método absoluto de medida del coe-

ficiente D_i , aceptada la suficiente precisión de las correlaciones existentes para predecir el apartado a/.

Este método absoluto de evaluación ha sido seguido por Edeskuty⁵⁴ para estudiar un fenómeno de adsorción mucho más lento, una adsorción líquido-sólido, y por Estrada⁵¹ en España para un proceso de cambio iónico, también mucho más lento.

Como el coeficiente D_i es una función compleja de la temperatura, se programarían experimentos a diversas temperaturas.

Resumiendo, con esta planificación se esperaba obtener valores del coeficiente de difusión en el interior de los poros de un adsorbente en función de la temperatura.

CAPITULO III.- INSTALACION EXPERIMENTAL

Como se desprende de lo dicho anteriormente, la instalación experimental debe constar de un lecho, en el que el adsorbente se encuentre en estado fluidizado. Puesto que la concentración del gas debe ser lo más uniforme posible, para que sean válidas las simplificaciones realizadas en las ecuaciones de cambio generalizadas, según se verá más adelante, el volumen de la instalación debiera ser nulo en el exterior del lecho adsorbente. Como ésto no es posible, hay que procurar que el volumen del lecho represente el mayor porcentaje posible del volumen de la instalación.

Por otra parte, como se dispone de una cantidad limitada de adsorbente, según se explica en el capítulo IV.1, y la cantidad de étileno adsorbida por el mismo es también pequeña, para poder detectar las variaciones de concentración de la mezcla gaseosa con comodidad, el volumen total de la instalación debe ser pequeño.

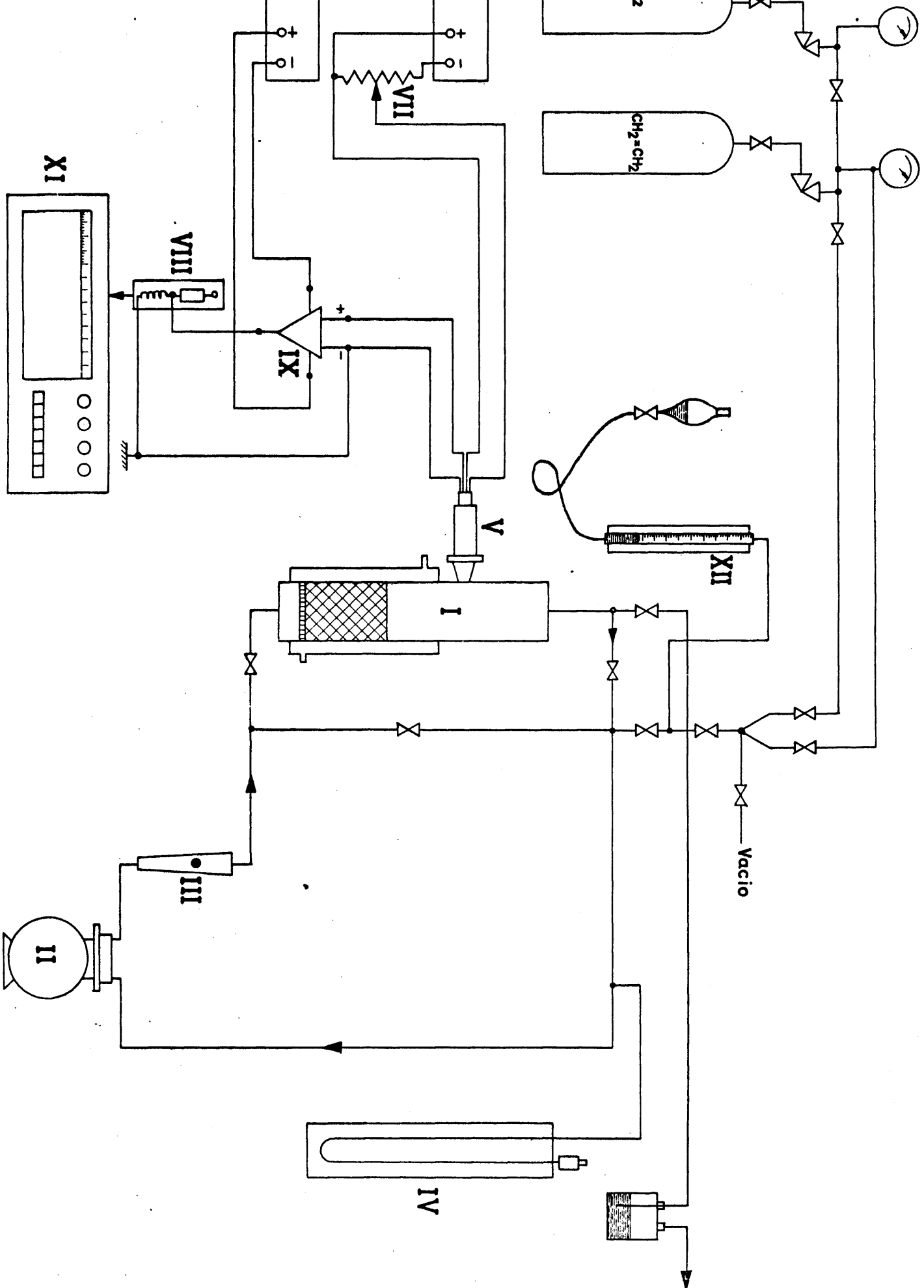
Estos dos condicionamientos fundamentales han sido determinantes en el montaje de la instalación que se describe a continuación, y que se esquematiza en la figura 4, a la que se refieren todos los componentes de la descripción.

III.1.- Volumen total de la instalación.

Para determinar el volumen total de instalación adecuado, se realizó un estudio paramétrico previo, en el que tomando una isoterma de adsorción típica descrita en la bibliografía, y eligiendo como parámetros el volumen total de la instalación y el peso de adsorbente, se obtenían las variaciones de concentración y/o presión total del sistema, para unas condiciones típicas de operación.

En el Apéndice IX.1, se detalla el procedimiento de cálculo utilizado, y los resultados obtenidos se reproducen en la figura 5.

Por las razones que se enumeran en el capítulo III.6, correspondiente a la medida de las variaciones de concentración, se tiene que operar en unas condiciones tales que se obtenga una variación total de presión durante el proceso de adsorción de unos 20 mm. de mercurio o mayor, equivalentes a una va-



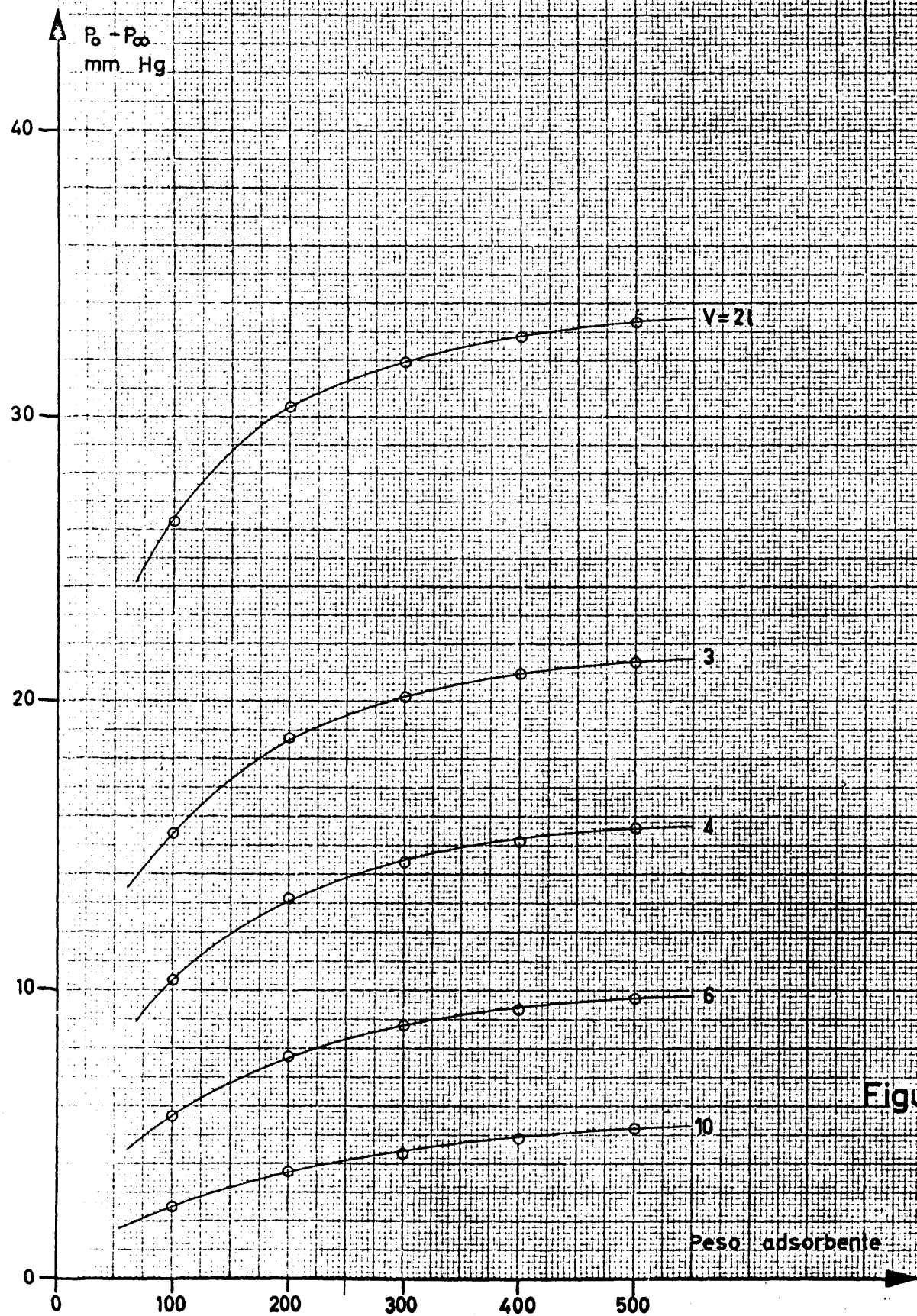


Figura 5

riación de concentración de etileno en la mezcla, del orden del 3% en volumen o mayor.

Como la cantidad de adsorbente de que se dispone es de 163 gramos, por las razones que se dan en el capítulo IV.1, resulta, de acuerdo con la figura 5, que el volumen de la instalación debe ser como máximo de unos 2.5 litros.

III.2.- Tubo de adsorción.

El tubo de adsorción I es un cilindro de vidrio pyrex de 5 cm. nominales de diámetro interior y 65 cm. nominales de longitud. En su parte inferior lleva soldada una placa porosa de gran apertura de poros, que sirve de soporte al adsorbente, proporcionando la menor pérdida de carga posible.

A partir de unos 2 cm. por debajo de la placa porosa, nace una camisa exterior de unos 25 cm. de longitud, con dos tubuladuras que permiten la circulación de líquidos termostatados, de modo que todo el lecho adsorbente se encuentre a una temperatura constante. Esta temperatura se mide a la entrada y salida de la camisa mediante termómetros de décimas contrastados.

El volumen nominal del tubo de adsorción es por tanto de 1275 c.c., y representa el resultado del compromiso indicado, pues supone un 50 % nominal del volumen total deseado.

Con la cantidad de adsorbente disponible, habida cuenta de la porosidad del lecho que es 0.368 (ver Apéndice IX.3), y con una densidad aparente del sólido prácticamente 1 (ver el mismo Apéndice IX.3), resulta una altura de lecho de aproximadamente 13 cm. La longitud total del tubo es suficiente para impedir el arrastre de partículas, aun en estado de fluidización enérgica, ya que la longitud de tubo vacío es de unas cuatro veces la altura del lecho.

El diámetro nominal del tubo se eligió de acuerdo con las características de los compresores existentes en el mercado internacional, como se verá en el capítulo III.3, y una vez seleccionado este diámetro, resultó un tubo real con un diámetro interior de 4.73 cm.

III.3.- Compresor.

El compresor II es una pieza de equipo fundamental en el sistema. Debe circular en circuito cerrado la mezcla de gases que se emplea en los ensayos, y su caudal debe ser tal, que sea capaz de mantener en estado fluidizado el lecho de adsorción. La caída de presión total del circuito es como mínimo, la pérdida de carga del lecho fluidizado, que, como puede apreciarse en el Apéndice IX.4, es de 10 cm. de agua aproximadamente, más la pérdida de carga de toda la instalación. Ello supone una pérdida de carga total del orden de 25-30 cm. de agua, habida cuenta de la presencia de la placa porosa en la columna I, la cual, según la figura IX.4.3, supone ya una caída de presión del orden de 10 cm. de agua; el resto de la instalación, o sea los tramos de tubo recto más el rotámetro, suponen unos 5-10 cm. de agua. La presión estática a la que puede trabajar el sistema varía entre valores por debajo de la presión atmosférica, hasta valores del orden de 1.5 ata., de modo que puede disponerse de una amplia libertad en la elección de las condiciones de trabajo.

El caudal del compresor se calcula teniendo en cuenta las condiciones de trabajo del lecho adsorbente, y utilizando los parámetros del Apéndice IX.4 para transformar los datos de fluidización obtenidos con aire y partículas de 1.5 mm. de diámetro medio, teniendo también en cuenta el aumento de diámetro del tubo con respecto al de los experimentos indicados.

Como puede apreciarse en el Apéndice IX.4, el caudal másico de fluidización incipiente es proporcional a:

$$G_{mf} \propto D_p^2 \frac{\rho(\rho_p - \rho)}{\mu} \quad (14)$$

en donde G_{mf} es el caudal másico de fluidización, D_p es el diámetro de las partículas y ρ_p su densidad aparente; ρ y μ son la densidad y viscosidad del fluido.

Como $G_{mf} = V_{mf} \rho$, siendo V_{mf} la velocidad crítica de fluidización, resulta:

$$V_{mf} \propto D_p^2 \frac{\rho_p - \rho}{\mu} \quad (15)$$

Ahora bien, la densidad del sólido es mucho mayor que la del fluido, por lo

que puede despreciarse el sustraendo de la diferencia de densidades. Como además el sólido adsorbente que se emplea en los ensayos de adsorción tiene la misma densidad que el empleado para obtener las curvas de fluidización, no habrá que tener en cuenta este factor.

El caudal volumétrico del compresor Q_{mf} será el producto v_{mf} por la sección transversal de los tubos de fluidización, de modo que la ecuación (15) se reduce a:

$$Q_{mf} \propto D_p^2 \times D_t^2 \frac{1}{\mu} \quad (36)$$

Como los ensayos de adsorción se llevarán a cabo con mezclas muy diluidas de etileno en hidrógeno, se tomarán las propiedades de este último gas como representativas de la mezcla, de modo que el caudal de fluidización crítico se obtiene como indica la tabla III.

TABLA III

Velocidad crítica de fluidización

	Experimental (1)	Adsorción (2)	Cocientes	
			$(2)^2/(1)^2$	$(1)/(2)$
Diámetro del tubo, D_t cm	3.0	4.73	2.49	-
Diámetro de partíc. D_p mm	1.50	1.41	0.884	-
Viscosid. del fluido, cpois	0.017	0.0083	-	2.05
Producto 4.51				

Por tanto, el caudal de fluidización incipiente debe ser del orden de 4.500 l/h, si para la fluidización incipiente alcanzada experimentalmente con aire se toma un caudal medio de 1000 l/h, de acuerdo con lo expuesto en el apéndice IX.4.

Una condición fundamental que ha de cumplir el compresor es que no presente fugas de gas, y que la mezcla gaseosa no debe contaminarse con aceite. Estas dos exigencias limitan ya el problema de elegir un compresor, obligando a emplear uno de membrana, únicos que evitan la contaminación del

gas y pueden proporcionar un cierre estanco en la membrana. Además el nivel de vibración debe ser bajo, ya que el compresor debe unirse mecánicamente a una instalación de vidrio.

Se llegó a la conclusión de que sólo dos suministradores podrían proporcionar el equipo deseado; se trata de la casa Corblin francesa, y la Dawson Mc Donald inglesa. El primero de estos compresores parecía más adecuado, pues su construcción es totalmente metálica, en acero inoxidable, incluso la membrana, pero su precio resultaba muy elevado, del orden de 100.000 pts, y por esto se decidió adquirir el compresor a la casa inglesa cuyo precio era de unas 35.000 pts., pero que presentaba el inconveniente de disponer para el bombeo de membranas de goma de nitrilo que podían dar lugar a una difusión de hidrógeno a través de la misma. Como la máquina tiene dos membranas, se calculó la cantidad de hidrógeno que podría difundirse por las mismas, tomando para la permeabilidad del hidrógeno a través de la goma de nitrilo los valores dados por Barrer:⁷¹

$$J = P \frac{\Delta p}{\delta} \quad (16)$$

en donde J es la corriente de fugas medida en cm^3/s , P la permeabilidad, Δp la diferencia de presiones del gas que difunde en cm. de Hg y δ el espesor en mm. de la membrana. El valor de P es, según dicho autor 0.0085×10^{-6} para una temperatura de 20°C . Como el diámetro de las membranas es de 12 cm y su espesor de 3.3 mm, la corriente de fugas será $0.15 \text{ cm}^3/\text{h}$ prácticamente inapreciable.

Por otra parte, al poseer dos membranas, el "rizado" de presión que se produce es mucho más suave que el que resulta con una sola, siendo muy fácil eliminar las fugas entre las cámaras de compresión y la atmósfera, ya que la propia membrana actúa como excelente elemento de cierre.

Todas las partes metálicas del compresor en contacto con el gas circulante son de acero inoxidable. Las uniones entre cámaras, los alojamientos de las válvulas y las conexiones de entrada y salida del gas están hechas con cierres a base de juntas tóricas, por lo que la estanqueidad es excelente.

Como se sabe, el caudal volumétrico de un compresor de membrana depende casi exclusivamente de la relación de compresión, o sea del cociente entre la

presión de impulsión y aspiración. Ya se ha dicho que la pérdida de carga de la instalación es de sólo unos 30-35 cm. de agua, por lo que la relación de compresión será prácticamente 1 cuando el compresor funcione en la instalación.

El caudal del compresor para la relación de compresión 1 debe ser según el suministrador de 5070 l/h en CNPT, valor superior al de la fluidización incipiente, que asegura un lecho en estado fluidizado. El valor del caudal se comprobará en el apartado siguiente cuando se describa el tarado del medidor de caudal.

La conexión del compresor a la instalación de vidrio ha sido desarrollada especialmente para este trabajo, y consiste en un acoplamiento elástico que consta, como indica la figura 6, de una brida de acero inoxidable I, soldada a las tuberías de entrada y salida de gases del compresor; esta brida lleva un alojamiento para una junta tórica II que se aplica a la superficie esmerilada de una pieza de vidrio cónica III. El apriete de la junta tórica se logra mediante dos medias bridas de plástico IV, las cuales reciben el empuje de una brida metálica loca V, que va atornillada a la brida I, y puede desmontarse fácilmente porque su diámetro interior es superior al diámetro exterior de la pieza cónica de vidrio. La unión que resulta de este conjunto es completamente estanca y muy elástica, tanto que nunca se ha producido rotura alguna en la instalación debido a las vibraciones del compresor.

Finalmente, el compresor se calienta durante el funcionamiento, y para evitar que el calor se propague al gas, variando la temperatura del mismo, las cabezas del compresor llevan un serpentín de refrigeración sujeto a ellas mediante un cemento conductor y con un termómetro a la salida del agua, de modo que la temperatura de las cabezas se mantenga igual a la temperatura del laboratorio.

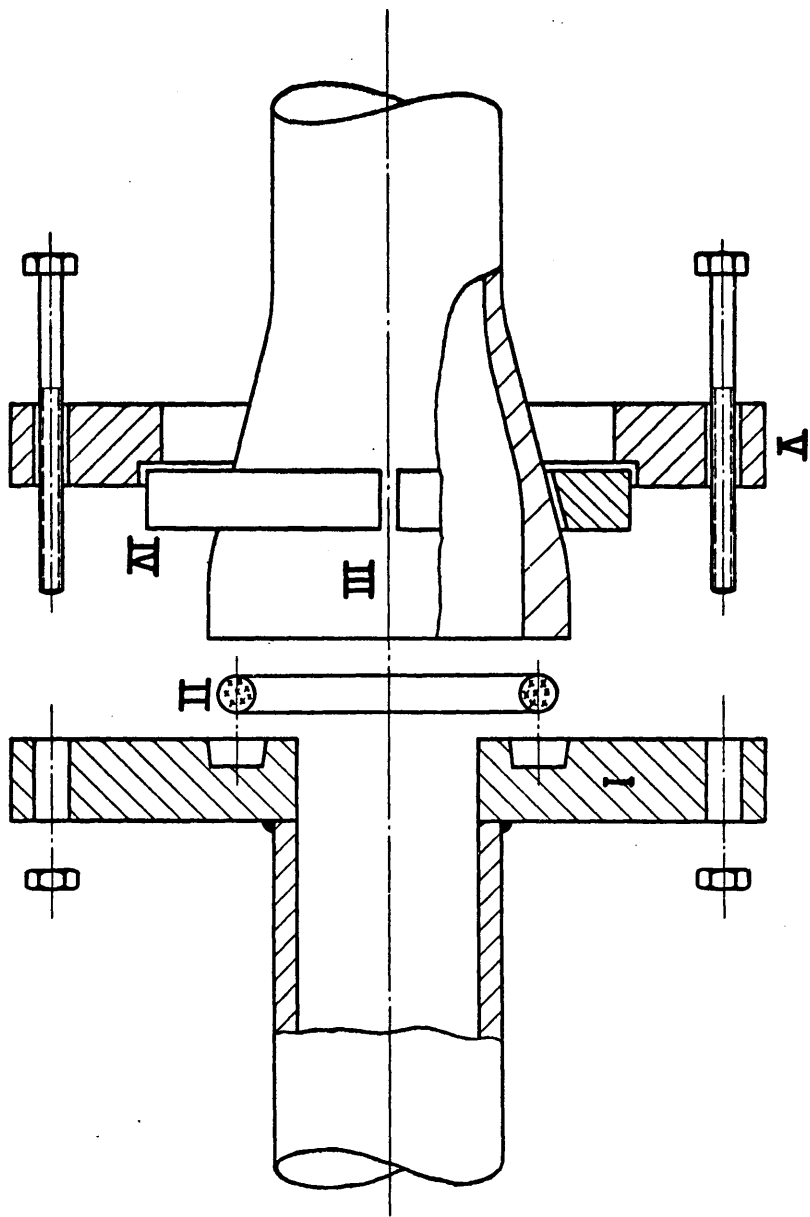


Figura 6

tador esférico de vidrio. El tamaño del tubo medidor (3/8 de pulgada) se ha determinado previamente para que pueda leerse cómodamente el caudal del compresor para presiones estáticas del sistema próximas a la atmosférica.

La medida correcta del caudal es muy importante, pues es la magnitud que influye más sobre el coeficiente de transferencia de materia en el exterior de las partículas; por eso es fundamental disponer de un medidor de caudal bien calibrado, sobre todo cuando se trata de fluidos comprensibles. La calibración se ha comenzado obteniendo una curva teórica, a base de expresiones analíticas y coeficientes experimentales que se encuentran en la bibliografía.⁷² Luego esa curva teórica se ha contrastado, calibrando el rotámetro; al coincidir ambas curvas, se tiene garantía de que las fórmulas empleadas reproducen el comportamiento del medidor de caudal y pueden servir por tanto para obtener los caudales en otras condiciones que las que se emplearon para la calibración.

La fórmula fundamental que da el caudal másico de un rotámetro es:

$$W = K (\alpha^2 - 1) \alpha D_f \sqrt{\frac{\pi M_f g}{2 \rho_f}} \sqrt{(\rho_f - \rho) \rho} \quad (17)$$

siendo W el caudal másico en g/s., D_f , M_f y ρ_f el diámetro, masa y densidad del flotador, ρ la densidad del fluido, y α la relación entre el diámetro del tubo y el diámetro del flotador; todo ello en unidades cegesimales.

Esta fórmula es análoga a la que expresa el caudal en un diafragma en una tubería, al cual se asimila el rotámetro según la idea original de Von Mises en 1917 y posteriormente de Schönborn y Colburn.⁷³ Suponen que el flotador del rotámetro se mantiene flotante debido al esfuerzo producido por la pérdida de carga que origina el estrechamiento entre el flotador y el tubo.

En la expresión anterior se observa que existe un parámetro:

$$A = D_f \sqrt{\frac{M_f g}{\rho_f}} \quad (18)$$

que sólo depende de las propiedades del flotador.

La expresión $(\alpha^2 - 1)\alpha$ es una función de la posición del flotador en el

tubo, ya que este es cónico y por tanto su diámetro varía con la altura. Por tanto si se conoce la conicidad del tubo se podrá calcular los valores de la expresión para cada posición del flotador. El radical es función de la densidad del fluido. Para gases a bajas presiones puede simplificarse a $\sqrt{\rho_f \rho}$ ya que la densidad del gas representa en la diferencia $(\rho_f - \rho)$ un valor inferior en general a la precisión con que se conoce ρ_f . Por tanto la fórmula (17) indica la dependencia del caudal másico de la densidad del fluido.

Finalmente el coeficiente K viene a representar la influencia de los mismos fenómenos que se manifiestan en un diafragma en una tubería. Extendiendo el símil se pensó que el coeficiente K fuera una función universal del caudal, o bien de un número de Reynolds, como sucede con los diafragmas. Desgraciadamente esto no es así, ya que la viscosidad del fluido empleado influye en los valores de K. Por ello se ha definido un parámetro adimensional:

$$B = \sqrt{\frac{M_f g}{\rho_f}} \frac{\sqrt{(\rho_f - \rho) \rho}}{\mu} \quad (19)$$

que modifica los valores de K.

Para el rotámetro utilizado se encuentran representados⁷⁴ los valores de K para cada valor del parámetro B y de la lectura del aparato. En realidad, los valores representados incluyen la expresión $C = K (\alpha^2 - 1) \alpha \sqrt{\frac{\pi}{2}}$, de modo que los caudales de calibración se obtienen sencillamente con la ecuación:

$$W = C A \sqrt{(\rho_f - \rho) \rho} \quad (20)$$

En nuestro caso particular, se va a operar con mezclas de gas hidrógeno-etileno, por lo que la densidad del fluido es del orden de 10^{-4} g/c.c. y por tanto despreciable frente a la densidad del flotador que vale

$\rho_f = 2.29$. Como el diámetro del flotador es de $D_f = 0.952$ cm., el parámetro A vale 20.1.

A continuación se calibró el rotámetro con hidrógeno puro, de la misma calidad que el que se iba utilizar en los ensayos.

La instalación para el calibrado se esquematiza en la figura 7 utilizándose un gasómetro contrastado como elemento absoluto para la calibración.

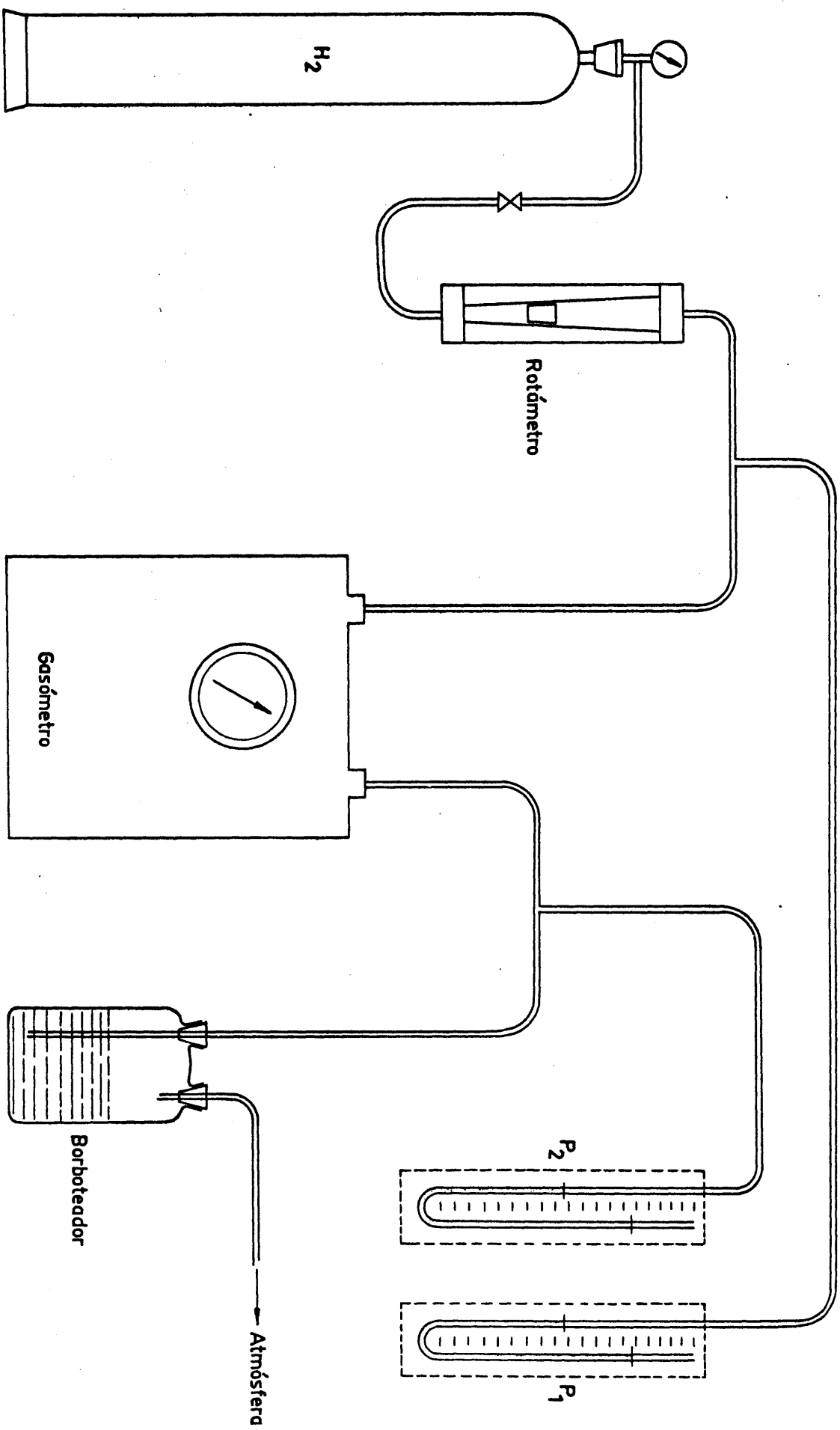


Figura 7

Como el gasómetro es un instrumento que mide volúmenes de gas en las condiciones del aparato, se han dispuesto 2 manómetros que miden la presión a la entrada P_1 y salida P_2 del gasómetro; el primero de ellos da también la presión del gas en el rotámetro, ya que la pérdida de carga en este instrumento es de sólo unos pocos centímetros de agua. Con ello se pueden transformar los caudales máscicos en caudales volumétricos, y pasar estos a condiciones normales, ya que para la temperatura ambiente de 27.5°C y la presión atmosférica de 708 mm de Hg se puede aplicar sin error apreciable al hidrógeno la ley de los gases perfectos.

Los valores obtenidos experimentalmente aparecen en la tabla IV.

TABLA IV

Calibrado del rotámetro principal

Lectura rotámetro	Volumen medido V_1	Tiempo seg.	Presiones, mm Hg		Densidad $\text{g/cc.} \times 10^5$	Caudal experimental	
			P_1	P_2		l/h	g/h
4	14.15	71.3	18	18	7.81	714	55.7
6	28.3	80.0	33	32	7.97	1272	101.5
8	28.3	56.1	52	51	8.16	1814	148.0
8	28.3	55.3	52	51	8.16	1840	150.1
12	56.6	69.3	114	113	8.84	2940	260.0
12	56.6	70.2	114	113	8.84	2905	257.0
14	56.6	59.0	167	166	9.40	3455	325.0
16	56.6	52.8	214	212	9.91	3860	382.5
16	56.6	52.8	214	212	9.91	3860	382.5
16	56.6	52.8	214	212	9.91	3860	382.5
18	70.8	59.3	276	274	10.58	4300	455.0
18	70.8	59.1	276	274	10.58	4310	456.0
18	70.8	59.1	276	274	10.58	4310	456.0

No se pudieron obtener medidas experimentales para lecturas del rotámetro superiores a 18 pues para los caudales que ellas representarían, las lecturas del gasómetro no son correctas por excederse la capacidad del mismo.

Se supuso que se trabajaba con hidrógeno puro en condiciones normales de presión y temperatura. Las propiedades físicas del mismo en estas condiciones son:

$$\rho = 8.98 \times 10^{-5} \text{ g/c.c.}$$

$$\mu = 8.32 \times 10^{-5} \text{ pois}$$

El valor del parámetro B se obtiene de la ecuación (19) y vale para este caso $B = 3640$.

Con este valor de B y la lectura del rotámetro se obtienen los valores de C, dados en la referencia 74, y finalmente los valores del caudal másico, de acuerdo con la ecuación (20) y con el valor de A calculado anteriormente.

La tabla V reproduce los valores obtenidos. Junto a los valores calculados, se tabulan los valores experimentales y el error correspondiente.

TABLA V

Caudal del rotámetro. Error cometido en los valores teóricos.

Lectura del rotámetro	Parámetro C	Caudal calculado g/h	Caudal exptal. g/h'	Error %
4	0.055 ₂	57.2	55.7	+2.7
6	0.102	105.8	101.5	+4.2
8	0.151	156.6	149.0	+5.1
10	0.206	213.5	-	-
12	0.260	269.7	258.5	+4.3
14	0.312	313.7	325.0	-3.5
16	0.372	386.0	382.5	+0.9
18	0.425	440.7	456.0	-3.3
20	0.496	515.0	-	-
25	0.639	663.5	-	-

Unos y otros valores se representan en la figura 8.

A pesar de haber empleado condiciones totalmente diferentes para los valores experimentales y los calculados, las diferencias entre unos y otros no sobrepasan el valor $\pm 5\%$, lo que se considera razonable, ya que el orden

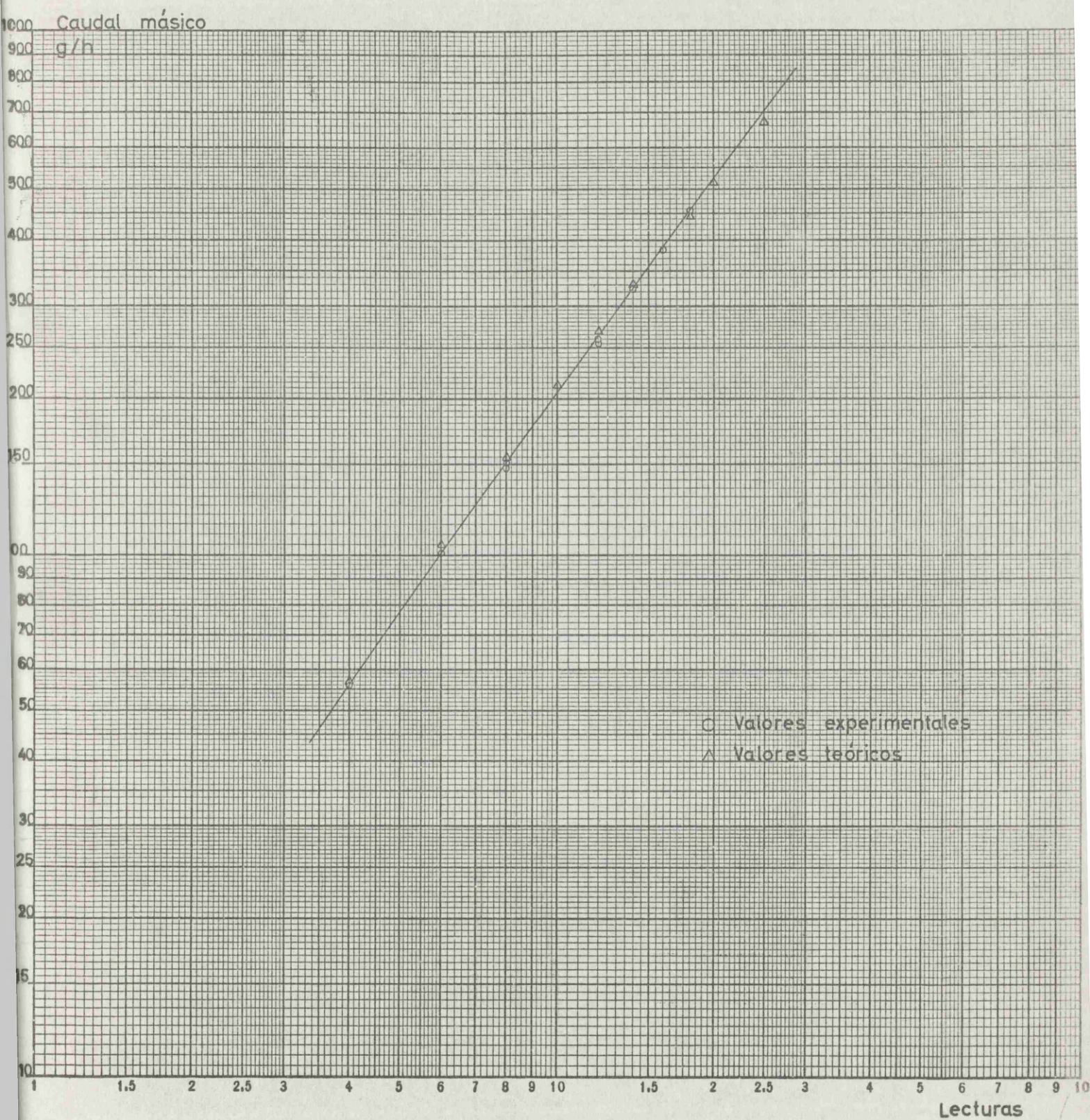


Figura 8

de magnitud de la dispersión de los resultados experimentales es en algunos casos del orden de 1.5 %.

Así pues, se llegó a la conclusión de que se podía tomar como curva de calibrado del rotámetro la obtenida experimentalmente en hidrógeno. Cuando el gas que circula por el rotámetro no sea hidrógeno puro, sino una mezcla de propiedades físicas próximas a éste, se podrán utilizar las expresiones (17), (18), (19) y (20) para corregir los caudales indicados por el rotámetro. Como comprobación se llenó el sistema con hidrógeno en las siguientes condiciones:

Presión atmosférica = 710 mm. de Hg

Temperatura ambiente = 20 °C

Sobrepresión inicial del H₂ = 10 mm. de Hg

A continuación se puso el compresor en marcha, anotando la lectura del rotámetro. Se paró el compresor, y se añadió al sistema 95 c.c. de etileno a la presión atmosférica, poniendo de nuevo el compresor en marcha y observando la nueva lectura del rotámetro. Se fueron añadiendo otros 95 c.c. de etileno dos veces más, hasta que la lectura del rotámetro fue la máxima. Con ello se tienen cuatro caudales máxicos diferentes correspondientes a condiciones de presión y propiedades físicas del fluido distintas.

Para evaluar las propiedades físicas de la mezcla hidrógeno-etileno, se emplea un método aditivo para la densidad, y el método de Reid y Sherwood⁷⁵ para la viscosidad:

$$\mu_m = \frac{\mu_1}{1 + \phi_{12} \frac{y_2}{y_1}} + \frac{\mu_2}{1 + \phi_{21} \frac{y_1}{y_2}} \quad (21)$$

donde el subíndice 1 indica hidrógeno, el 2 etileno, y m la mezcla. Las funciones ϕ_{12} y ϕ_{21} se calculan para este caso, dando los valores 2.65 y 0.22 respectivamente. Las y representan las fracciones molares.

De la ecuación (20) se deduce que los caudales volumétricos Q , vendrán expresados por:

$$Q = C A \sqrt{\frac{\rho_f - \rho}{\rho}} \quad (22)$$

y como la densidad ρ es despreciable frente a ρ_f , la relación entre caudales será:

$$\frac{Q_i}{Q_n} = \frac{C_i}{C_n} \sqrt{\frac{\rho_n}{\rho_i}} \quad (23)$$

en donde el subíndice i indica las condiciones iniciales, y el subíndice n las condiciones de cada una de las mezclas.

Según se indicó, los valores de C_n vienen modificados por la ecuación (19), es decir por la influencia de la viscosidad en la mezcla.

Se tiene por tanto el siguiente proceso de cálculo: con las propiedades físicas iniciales del hidrógeno, se obtiene B_i , y con B_i y la lectura del rotámetro se obtiene C_i . A continuación se calculan las propiedades de la primera mezcla que resulta al añadir el etileno; con ellas se calcula B_1 , y con B_1 y la nueva lectura del rotámetro se obtiene, mediante la relación (23), el cociente Q_i/Q_n .

Los resultados aparecen en la tabla VI.

TABLA VI

Caudal volumétrico del compresor.

Caso Nº	Presión mm. Hg	Lectura rotám.	Densidad g/c.c. x 10 ⁵	Viscosidad pois x 10 ⁵	Parámetros		Q_i/Q_n (23) ⁿ
					B(19)	C	
0	720	19.0	7.94	8.70	3240	0.450	-
1	730	20.5	9.46	8.99	3430	0.503	0.976
2	745	22.0	11.92	9.35	3700	0.550	1.003
3	761	24.0	14.36	9.62	4095	0.610	0.993

Los valores de la última columna son prácticamente constantes y su valor medio es 0.990, con una dispersión de $\pm 1.4\%$, lo que indica además que el caudal volumétrico se mantiene constante, de acuerdo con el hecho de que un compresor de membrana para relaciones de compresión prácticamente 1, como

en nuestro caso, proporciona un caudal volumétrico independiente de la presión estática y de la composición del gas.

Por otra parte, el caudal del compresor es de 485 g/h., según se observa en la figura 8 para la lectura 19 del rotámetro. Tomando el valor de la densidad de la tabla VI, resulta un caudal volumétrico de 6110 l/h., que equivale a 5400 l/h. en CNPT, valor suficiente para mantener el lecho fluidizado, aun en las condiciones más desfavorables, de acuerdo con lo indicado en el capítulo III.2.

III.5.- Accesorios.

El tamaño de la tubería de conexión no debe ser muy grande, porque el volumen de la misma y de las llaves ha de suponer un pequeño porcentaje del volumen total, y éste ya se ha indicado que ha de ser pequeño (2-3 litros); y por otra parte, tampoco puede ser demasiado pequeño, ya que de otro modo provocaría una pérdida de carga elevada.

El valor elegido para el diámetro interior del tubo ha sido de 12 mm., con lo que se tiene un volumen muerto del orden de 0.5 l., pues su longitud total viene a ser de unos 4 m. Con ello se obtiene una pérdida de carga para el tubo y las llaves asociadas de unos 5 cm. de agua, lo cual resulta razonable.

Las llaves tienen un diámetro interior de 10 mm. nominales y son del tipo de alto vacío para asegurar una estanqueidad elevada. De ellas, una está destinada a la carga y descarga del adsorbente; otras dos están situadas a lo largo del circuito del gas y sirven para aislar el lecho de adsorción del resto del mismo; una cuarta llave cierra una línea en derivación del lecho cuya misión se explicará en el capítulo IV.3.

En la instalación existe también un manómetro de mercurio IV, de 150 cm. de longitud, que sirve para medir la presión estática del sistema. Está lleno de mercurio bidestilado.

También se dispone de una bureta de gases XII, de 100 c.c., rodeada de una camisa de agua a la temperatura del laboratorio, para mantener el gas que se adiciona al sistema a temperatura constante.

La carga y descarga de gases al sistema y/o a la bureta se realiza desde dos cilindros con sus respectivos manoreductores, que se conectan a la instalación mediante un tubo fino de vidrio y las llaves necesarias indicadas en la figura 4.

Todas estas piezas de equipo van conectadas a la derecha de las válvulas de aislamiento del lecho.

Capítulo aparte merece el engrasado de las llaves, que ha de ser perfecto, pues de otro modo se producen canales en la grasa que dan lugar a fugas

grandes al cabo de las pocas horas, o en el mejor de los casos días, de haber engrasado la instalación. La puesta a punto de una técnica de engrasado que dé estos grados de estanqueidad de forma continua, fue una labor que consumió mucho tiempo.

Finalmente hay que mencionar que el elevado grado de estanqueidad conseguido, como se describe en el capítulo V.1.1, se debe a una construcción muy esmerada de todo el sistema, empleándose vidrio pyrex en la instalación, llaves y grasa de alto vacío, y juntas tóricas de neopreno en todos aquellos caso en que ha sido necesario una unión vidrio-metal o metal-metal.

III.6.- Equipo para la detección de las variaciones de concentración de etileno.

Al planificar la investigación, se desconocía la duración del fenómeno no estacionario que se trataba de medir, es decir el tiempo que transcurre entre el comienzo de la adsorción y la llegada al estado estacionario. En los trabajos bibliográficos consultados: referencias (53), (54), (55), este tiempo es del orden de las horas. No obstante puede darse el caso de ser mucho más pequeño, del orden del minuto, por lo que se estudiaron dos posibles métodos de medida de las variaciones de concentración: uno para el caso que el fenómeno fuera lento, y otro para el caso que fuera rápido.

III.6.1.- Fenómenos lentos

En algunos trabajos consultados: referencias (76), (77), emplean para medir las concentraciones variables de una mezcla de gas que se está adsorbiendo lentamente, un método a base de semiconductores, ya que este tipo de detector tiene un volumen pequeño y gran sensibilidad. Estos dos factores son esenciales en nuestro caso, ya que se trata de detectar pequeñas diferencias de concentración en tiempos largos; concretamente variaciones del orden del 3 % en moles (según se deduce en el Apéndice IX.1), durante tiempos del orden de la hora.

Los elementos detectores más sensibles que se conocen son los termistores, por lo que se inició una puesta a punto de la técnica de estas medidas con el fin de determinar, en primer lugar, la sensibilidad del método, después la influencia de ciertos parámetros sobre las medidas, en particular la temperatura del detector, la presión del gas, y el caudal de paso del mismo por la celda de detección.

Los resultados obtenidos aparecen en el Apéndice IX.2.

III.6.2.- Fenómenos rápidos.

Si el fenómeno es rápido, del orden de un minuto o menos, entonces se puede recurrir a la medida de la presión para seguir las variaciones de la concentración, puesto que los cambios de presión y temperatura ambiente, que pudieran influir en los resultados de las medidas, si el fenómeno

fuera lento, no afectan en absoluto para tiempos tan cortos.

Después de tener a punto ambos métodos de medida, al realizar los ensayos para determinar las isotermas de adsorción, que se describirán en el capítulo V.1.3, se llegó a la conclusión de que el fenómeno era rápido. Por consiguiente se detalla a continuación el equipo utilizado para realizar las medidas rápidas de presión.

Consta éste de una cadena de elementos que transmiten las variaciones de presión desde el sistema hasta un registrador. El primer elemento de la cadena es el captador de presión V (figura 4), que en esencia consiste en una membrana de acero inoxidable muy delgada, a la que se adosan en una de sus caras cuatro galgas extensométricas conectadas entre sí en forma de puente eléctrico. La presión del sistema se aplica a la otra cara de la membrana, con lo que ésta se deforma, produciéndose tensiones en la misma que son detectadas por las galgas extensométricas. Equilibrando el puente para una cierta presión de referencia, éste se desequilibra cuando varía la presión, siendo el desequilibrio proporcional a la variación de presión.

Se hizo una prospección de los posibles suministradores extranjeros de éste captador de presión, y finalmente se eligió uno de la casa Statham de Estados Unidos, que cumpliera las especificaciones deseadas. Las características fundamentales del mismo son:

Presión estática máxima = 1.36 ata.

Margen de medida = 0-250 mm. de mercurio.

Quando trabaja dentro de estos límites, el error máximo que se produce debido a falta de linealidad e histéresis es del 0.25 % de la lectura máxima, o sea de ± 0.62 mm. de mercurio. Como las variaciones de presión a medir son del orden de 20 mm. de mercurio, según ya se ha indicado, o sea del orden del 8 % de la variación máxima, el error cometido por este concepto es de ± 0.05 mm. de mercurio, inferior por tanto al 0.2 % de la variación total. Se considera que ésta es una buena precisión del instrumento.

La característica importante es el tiempo de respuesta, o sea el tiempo necesario para que la membrana adquiera la deformación correspondiente a una variación instantánea de la presión. Este se suele tomar como la cuarta parte del período de vibración natural de la membrana. La frecuencia natural de la membrana es de 4,000 c.p.s., por lo que el tiempo de respuesta es del orden de $1/16,000$ segundos. Por tanto, la membrana puede reproducir con fidelidad fenómenos muy rápidos sin deformar los armónicos de orden superior; así, cuando se produzca una variación de presión en un tiempo de 0.1 segundos, la membrana reproducirá fielmente el cambio de presión hasta el armónico de orden 10. Las condiciones ambientales tampoco deforman la señal producida, ya que cada grado centígrado de variación en la temperatura produce una variación del 0.009 % en la sensibilidad, y de 0.025 mm. de mercurio en el cero del instrumento. Al tratarse de fenómenos rápidos, las variaciones de temperatura ambiente son prácticamente nulas; solo el cero puede variar de un día para otro, pero la variación es despreciable y además no influye en las medidas, ya que éstas son siempre medidas relativas de presión. Por otra parte, las vibraciones del compresor podían afectar la respuesta de la membrana, pero tanto la amplitud como la frecuencia de estas vibraciones son bajas; la amplitud es del orden de las décimas de milímetro, y la frecuencia de 50 c.p.s., siendo la sensibilidad de la membrana a las vibraciones de 0.08 % de la variación máxima de presión, por cada g de aceleración. La aceleración máxima previsible es de 1 g., de modo que la desviación es del orden de 0.2 mm. de mercurio.

La resistencia de salida del conjunto de las galgas extensométricas es de 360 Ω nominales.

La sensibilidad es función de la tensión de alimentación aplicada al puente. Esta tensión no puede en ningún caso sobrepasar los 5 V., ya que de otro modo las galgas trabajarían a potencias demasiado elevadas y sufrirían modificaciones en sus características. La figura 9-a muestra la sensibilidad del captador en función de la tensión de alimentación al puente; se ha empleado corriente continua, y una sobrepresión muy baja. Se observa que al acercarse la tensión de alimentación a 5 V., la curva comienza a disminuir de pendiente, indicando que la ganancia en sensibilidad es cada

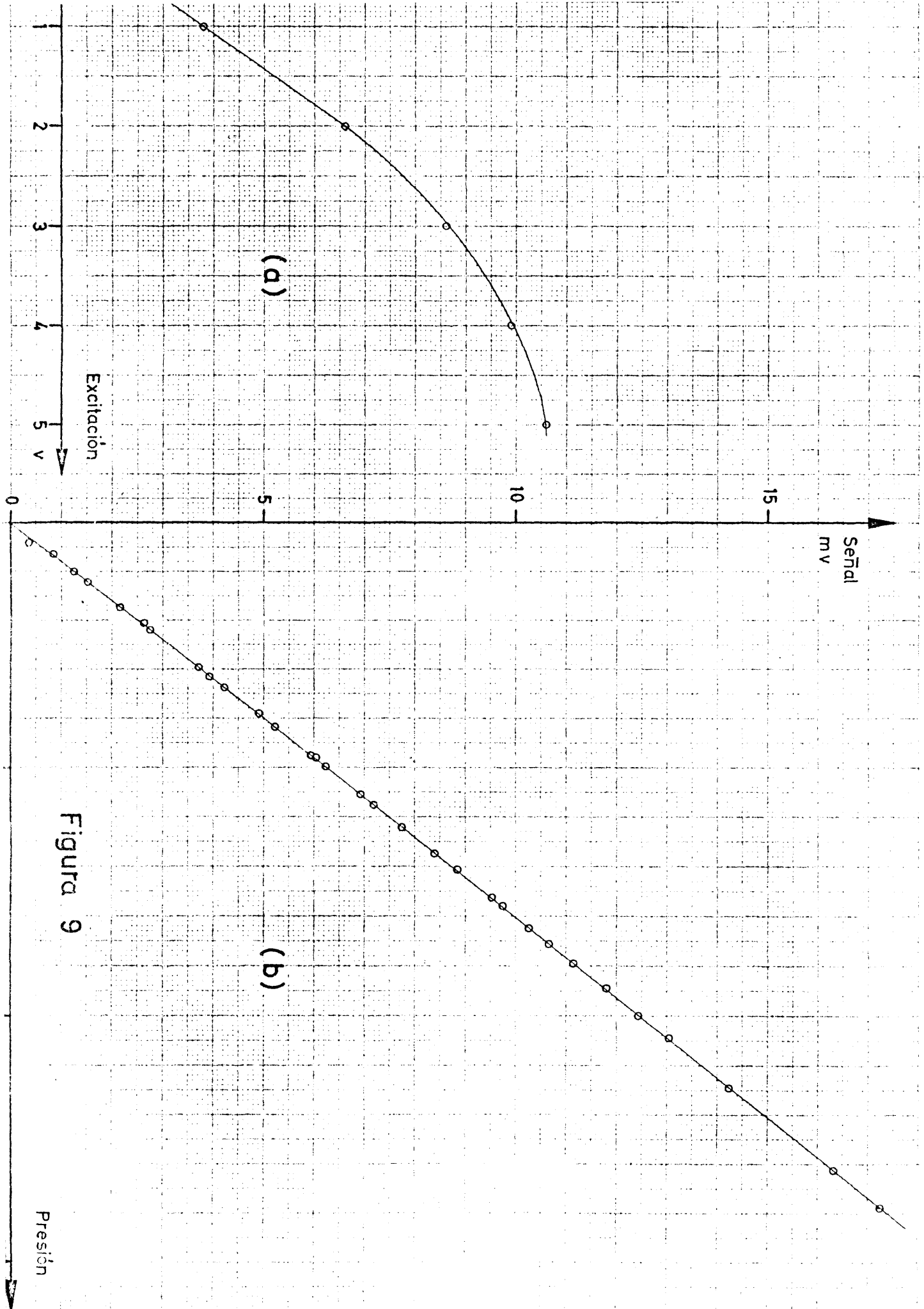


Figura 9

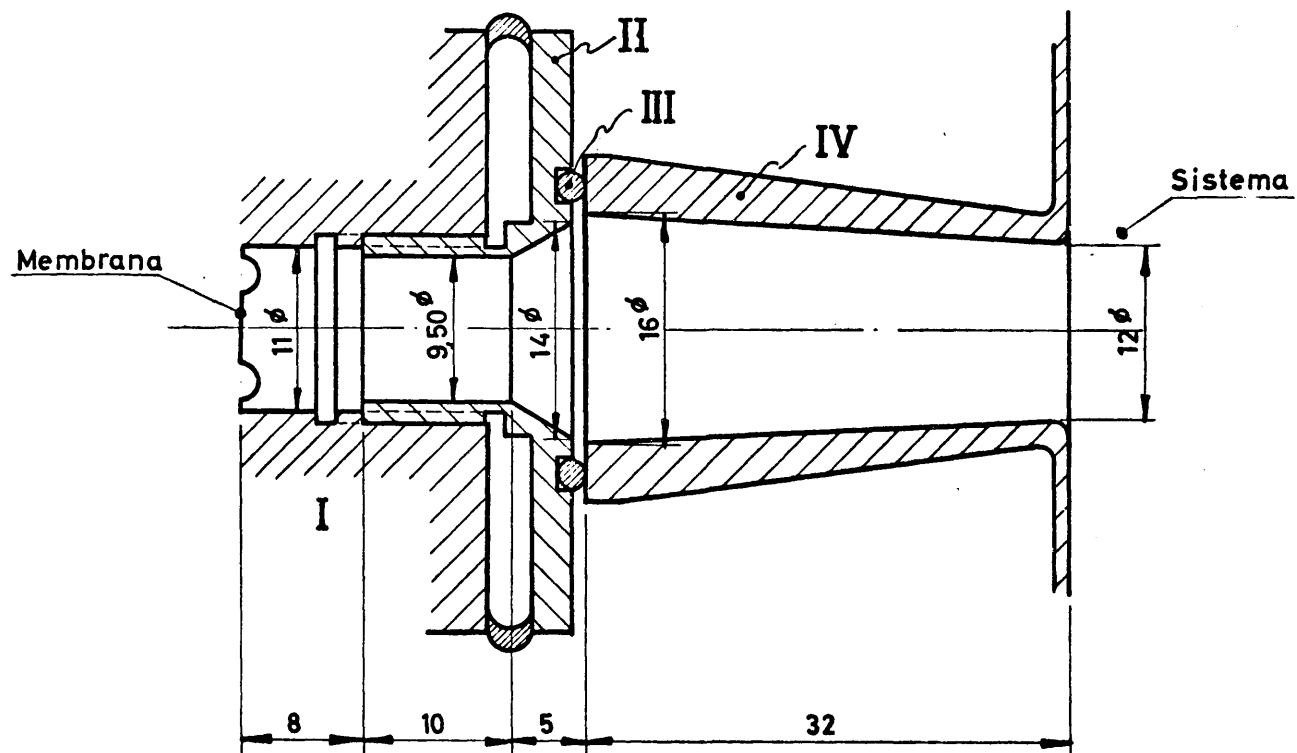
vez menor a partir de esta tensión.

La figura 9-b reproduce las medidas de sensibilidad realizadas con la tensión de alimentación de 5 V. Los puntos representados corresponden a medidas realizadas en diversas épocas y condiciones experimentales, trabajando siempre el puente en circuito abierto, ya que el desequilibrio del mismo se mide con un microvoltímetro de impedancia superior a $1\text{ M}\Omega$. La sensibilidad que resulta de estas medidas es de 8.05 mm. de mercurio por cada mV. de señal, para una tensión de 5 V. en corriente continua, como se ha indicado antes. Por tanto, una variación de presión de aproximadamente 20 mm. de mercurio, que se va a obtener en los ensayos, proporcionará una señal de 2.5 mV. en circuito abierto. Obsérvese la gran linealidad de la membrana y su carencia de histéresis, ya que las variaciones de presión se obtuvieron aumentando y disminuyendo ésta.

La conexión del captador de presión a la instalación es muy importante, ya que si no está bien diseñada puede introducir en las medidas de variaciones de presión errores debidos a que la presión tarda un cierto tiempo en transmitirse desde el lugar donde interesa realizar la medida hasta la membrana del captador. Durante este tiempo, la membrana da valores de la presión que no son correctos. Por tanto, si el fenómeno que se trata de medir dura un tiempo del orden de magnitud de la constante de tiempo de la conexión entre membrana y aparato, tendremos medidas erróneas.

En nuestro caso se ha puesto especial cuidado en el diseño de esta conexión estanca. La figura 10 esquematiza el montaje empleado, con sus cotas fundamentales; el captador de presión I lleva alojada la membrana en un hueco de unos 11 mm. de diámetro; se ha construido una brida II, que va roscada al captador por un lado, y por el otro presenta un alojamiento para una junta tórica III, que apoya en una pieza cónica de vidrio IV, esmerilada en la parte del asiento de la junta tórica. La estanqueidad entre el captador y la brida roscada se ha logrado mediante el sellador "Araldite". La presión necesaria para hacer estanca la unión con la junta tórica, se logra con el mismo dispositivo de la figura 6, que no se ha representado en ésta.

Con los datos reseñados, podemos calcular la constante de tiempo de la co-



CONEXION EQUIVALENTE

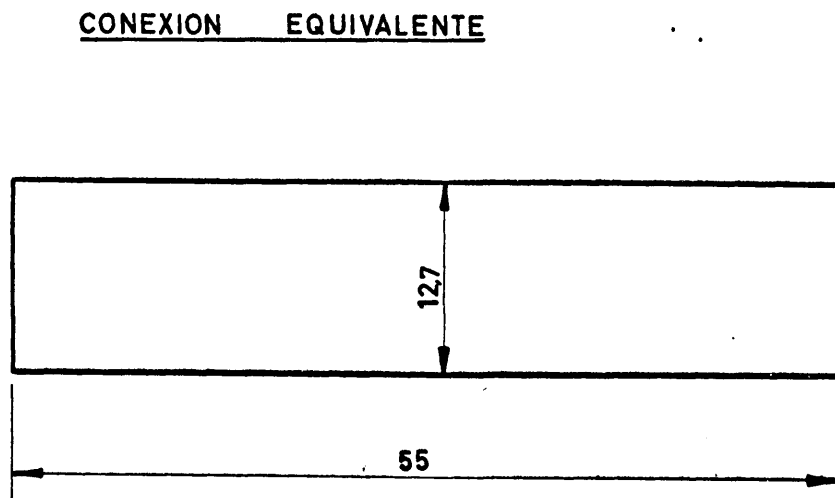


Figura 10

$$\tau = \frac{32 \mu L^2}{p_1 \bar{D}^2} \quad (24)$$

Siendo τ la constante de tiempo expresada en segundos; μ la viscosidad del fluido, que se toma igual a 9×10^{-5} pois; p_1 es la presión del gas antes de producirse el salto de la misma; se emplea $p_1 = 720$ mm. de mercurio, equivalentes a 9.6×10^5 dinas/cm.² Finalmente L y \bar{D} son la longitud y diámetro de una conexión equivalente, que aparece también en la figura 10, y que se obtiene asimilando el conducto real a otro que tenga el mismo volumen y longitud. En nuestro caso, la ecuación (24) da un valor de

$\tau = 5.6 \times 10^{-8}$ segundos. Este valor es tan pequeño, que asegura que la presión sobre la membrana en cada instante, es igual a la presión del sistema que se trata de medir.

La alimentación de tensión al puente formado por las galgas extensométricas se realiza mediante una fuente de tensión estabilizada VI, figura 4, que proporciona una tensión de salida con variaciones de 0.075 mV. por voltio de variación de la tensión de red. La deriva de la fuente es de 0.4 mV. por °C de variación de la temperatura ambiente, y el rizado es de 0.7 mV. entre pico y pico. Se puede admitir por tanto, que la variación de la tensión de salida a lo largo de un ensayo no sobrepasará los 2 mV. Con los datos de la figura 9 sobre la sensibilidad del captador, se ve en seguida que no hay error apreciable en las medidas debido a esta causa; en efecto, la pendiente de la curva 9-a es aproximadamente de 0.05 mV/V., así que la variación máxima de la señal será de 10^{-5} mV., lo que supone un error relativo máximo de 10^{-3} %.

Para aplicar la tensión estabilizada al puente, se emplea un potenciómetro "Helipot" de 1000 Ω , VII, con el que se consigue obtener con gran precisión la tensión deseada de 5 V.

Para registrar las variaciones rápidas de tensión producidas por el captador de presión, ha sido necesario emplear un registrador XI, que tiene la posibilidad de conseguir 12 velocidades de arrastre de papel, hasta un

velocidad máxima de 200 mm/s. La sensibilización del papel se logra mediante un proceso fotográfico en el que la fuente luminosa es un rayo de luz ultravioleta que procede de un galvanómetro de espejo miniatura VIII, el cual actúa como receptor de la señal del captador de presión. La luz ultravioleta procede de una lámpara de este tipo, la cual al propio tiempo que envía un rayo de luz al espejo del galvanómetro, que representa el fenómeno que se va a registrar, graba sobre el papel una escala de ordenadas y abcisas: la escala de ordenadas es fija y contiene 180 trazos horizontales separados 2 mm. entre sí que corren paralelos a la dirección de arrastre de papel; la escala de abcisas, o sea la escala de tiempos, es variable y la fija un reloj electrónico que puede dar trazos verticales cada 0.01; 0.1; 1 y 10 segundos, según sea la velocidad del fenómeno que se quiere estudiar.

La elección del galvanómetro más adecuado resulta también de un compromiso entre la sensibilidad del instrumento, que ha de ser elevada, y la frecuencia natural, que también ha de ser elevada. Desgraciadamente estas características son contrapuestas en los galvanómetros.

Se decidió ensayar la sensibilidad del conjunto captador-galvanómetro, empleando los dos galvanómetros más sensibles de que dispone el aparato; son éstos el M-40-120 y el M-100-120. El primero tiene una frecuencia natural de 40 cps. y el segundo de 100 cps.; lo que significa para el grado de amortiguación que tienen estos aparatos (64% de la amortiguación crítica), que pueden reproducir fenómenos cuyas frecuencias sean de 24 y 60 cps. respectivamente, sin error apreciable.

Cuando la intensidad que pasa por las bobinas de estos galvanómetros es la adecuada, la sensibilidad de los mismos es, según la tabla de características, de 21.5 y 15.1 mm. de recorrido del spot, por mV. de tensión de excitación. La señal de excitación ha de ser del orden de 2.5 mV, como se ha deducido antes, por lo que resultará un recorrido total del spot de aproximadamente 54 y 38 mm., lo que puede ser adecuado.

No obstante, como la resistencia de salida del captador es 350 Ω y la requerida por el galvanómetro es de 120 Ω , el acoplamiento no es óptimo y por tanto hay una disminución de la sensibilidad. Esta puede calcularse,

pero en su lugar la hemos medido experimentalmente acoplando directamente el captador al galvanómetro y midiendo las desviaciones del spot en función de la presión del sistema. La figura 11 reproduce los resultados obtenidos; en ella se observa que para una variación de la presión de 20 mm. de Hg, el spot se desvía 18.5 y 12.0 mm. respectivamente, para los galvanómetros M-40-120 y M-100-120. Esto supone un factor de reducción con respecto a la sensibilidad teórica de aproximadamente 3. La sensibilidad no mejora mucho al shuntar el galvanómetro de modo que la resistencia de entrada al mismo sean los 120 Ω requeridos.

De cuanto antecede se desprende que el registro sobre el papel resultará de poca amplitud y por tanto la interpretación difícil, aun empleando los galvanómetros más sensibles, los cuales por otra parte solo pueden reproducir sin distorsión los cinco primeros armónicos de un fenómeno cuya duración sea del orden de 0.1 a 0.3 segundos.

En vista de ello se decidió amplificar la señal del captador de presión y poder así utilizar un galvanómetro incluso de menos sensibilidad que los anteriores pero de mayor frecuencia natural, de modo que fenómenos aún muy rápidos puedan ser reproducidos sin distorsión hasta sus armónicos elevados. El galvanómetro empleado ha sido el M-1000, el cual tiene una frecuencia natural de 1000 cps. Reproduce por tanto sin distorsión hasta el octavo a décimo armónico de fenómenos cuya duración sea la dicha en el párrafo anterior. Todo ello naturalmente a costa de su sensibilidad que es muy baja, pero que se ve aumentada por el amplificador.

Se trató en primer lugar de emplear un amplificador sencillo, a base de pocos transistores, con ganancias del orden de 5-10, pero después de varias pruebas se vió que carecía de estabilidad y para alcanzar ésta era necesario complicar mucho el aparato. En vista de lo cual se decidió emplear un amplificador IX (figura 4) de los llamados amplificadores operacionales, construido a base de circuitos integrados. Puede amplificar sin distorsión fenómenos de frecuencias hasta de 250.000 cps y con amplitudes hasta 1.1 V, siendo la estabilidad muy elevada; la deriva por temperatura es sólo de 0.5×10^{-9} amperios por grado centígrado, y el rizado por oscilaciones de la

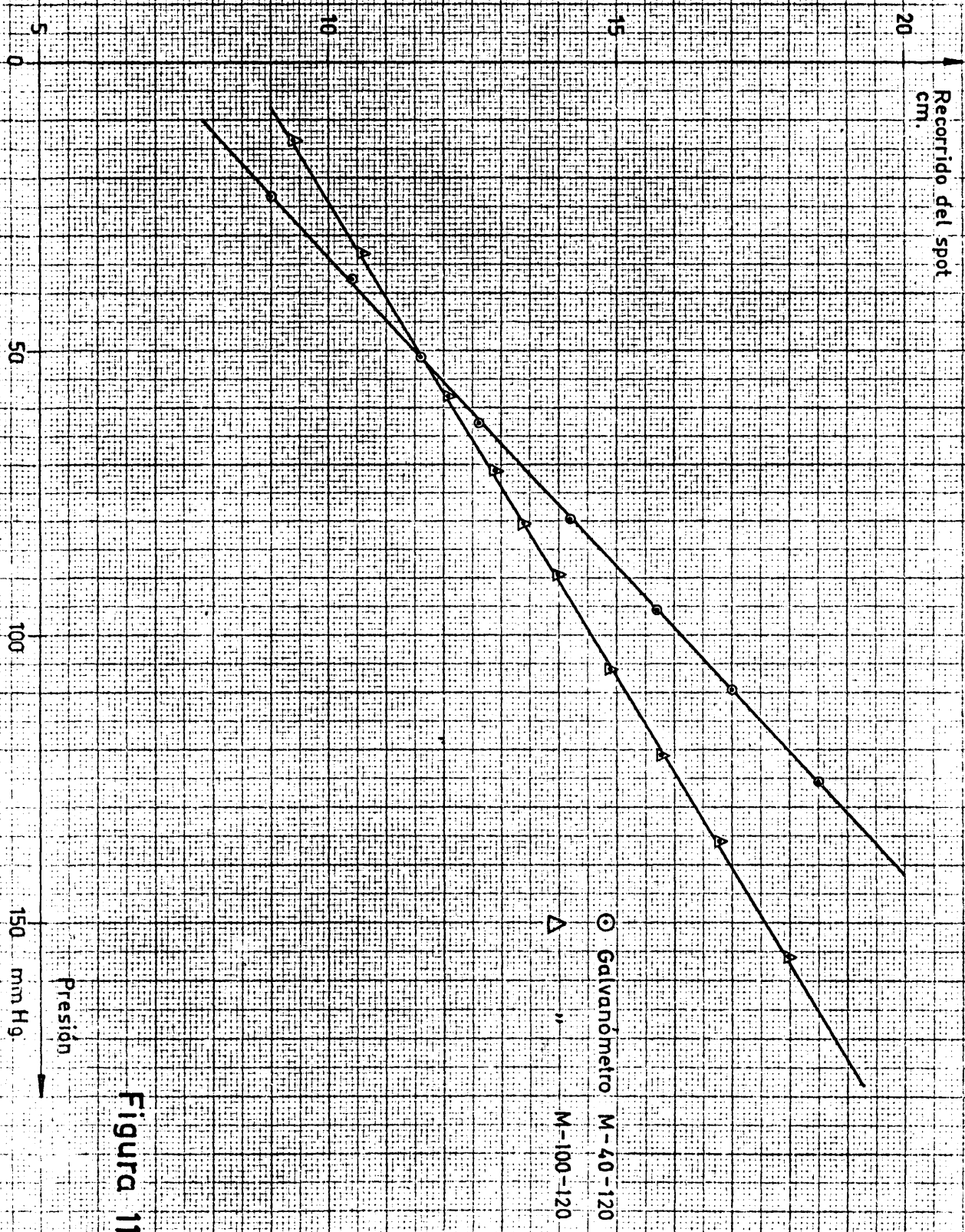


Figura 11

versión de alimentación de 2×10 voltios por voltio. Puede admitir una corriente de salida de hasta 5 mA sin distorsión. La precisión del aparato está por tanto muy por encima de la de los otros elementos de la cadena de medida. La ganancia del amplificador es variable y depende de la realimentación exterior al mismo; el montaje eléctrico que se detalla en la figura 12 muestra que si se desea una ganancia N , entonces la resistencia de realimentación debe ser NR , siendo R la resistencia de entrada al amplificador, o sea la de salida del captador que como se ha dicho anteriormente son 350Ω nominales; R_g es una resistencia galvanométrica que es igual a la resistencia de entrada requerida por el galvanómetro; así en los dos descritos anteriormente, sería de 120Ω . El amplificador requiere también dos tensiones de polarización iguales y de signo opuesto que proporciona la fuente de tensión X (figura 4).

Se ha montado por tanto una cadena de elementos que pueden registrar con precisión variaciones muy rápidas de presión de 0.3 segundos, y aun menos, de tiempo total de variación. En esta cadena, el elemento que primero limita la velocidad del fenómeno es el galvanómetro, le sigue la membrana del captador y finalmente está el amplificador; cosa lógica porque los dos primeros se trata de elementos mecánicos que se mueven, mientras que el amplificador es un instrumento puramente electrónico.

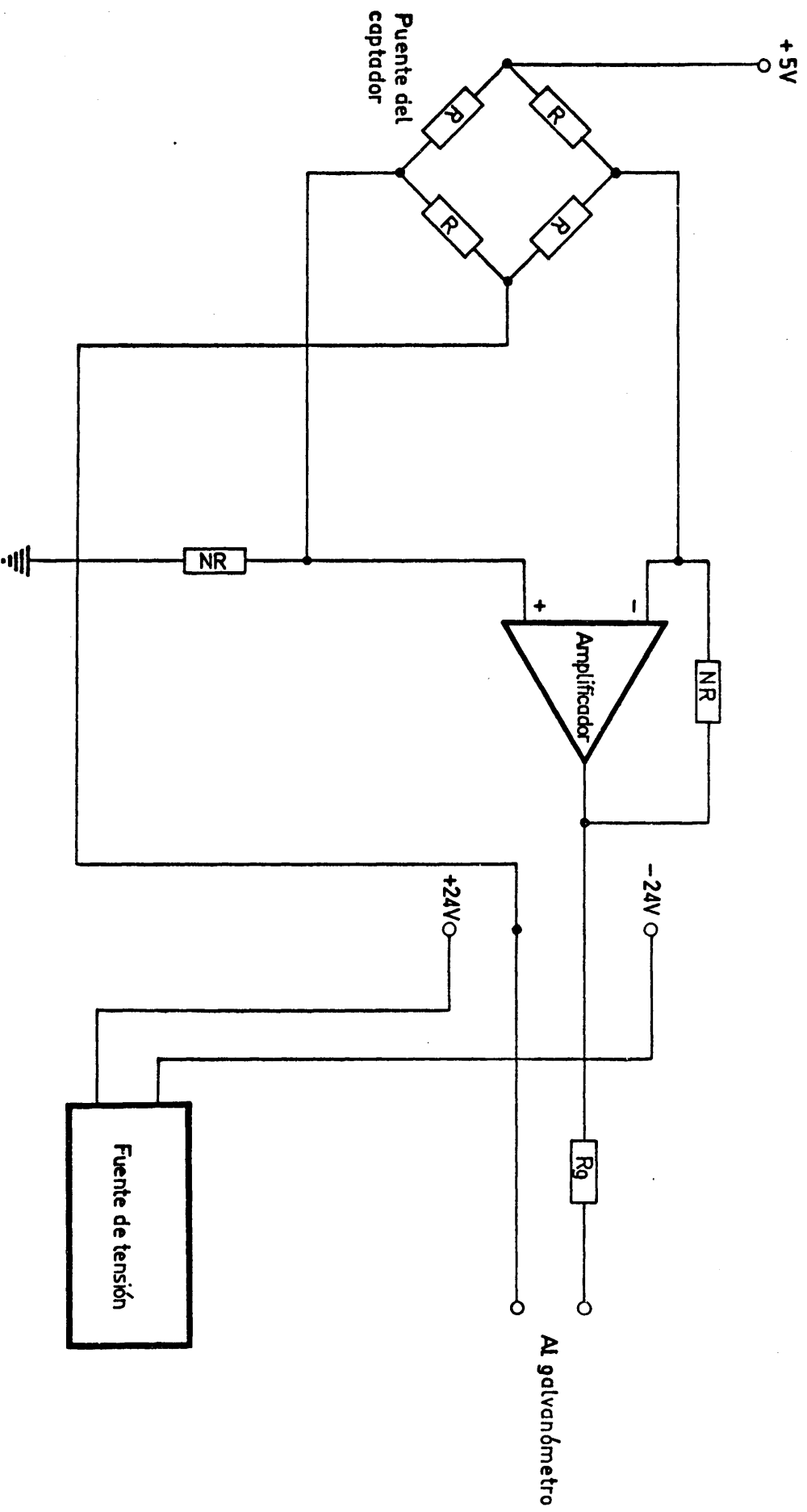


Figura 12

CAPITULO IV.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

IV.1.- Adsorbente.

Como ya se ha indicado en el capítulo II.4, no existía en principio preferencia por ningún adsorbente especial para su empleo en este trabajo ya que el fin fundamental del mismo es la medida de coeficientes de difusión en el interior de partículas, e importa más la bondad del método que la naturaleza de las partículas.

No obstante, la resolución analítica de las ecuaciones fundamentales exige que las geometrías de las partículas sean sencillas. Estas geometrías sencillas son el cubo, cilindro, esfera etc. En muchos trabajos experimentales se opta por trabajar con partículas sólidas de forma irregular, pero de tamaño uniforme las cuales son tratadas analíticamente como si fueran esferas con un radio equivalente que se define de varias formas: igualdad de superficie exterior, igualdad de volumen, etc.

Esta investigación se decidió utilizar partículas con formas geométricas perfectas, a fin de no introducir ninguna aproximación en los experimentos.

La obtención de partículas cilíndricas es posible, y éstas se han utilizado en algunos trabajos, pero se optó por la forma esférica, por haber sido puesto a punto recientemente por Hermana⁷⁰ en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas un método de obtención de partículas esféricas. Este método se empleó fundamentalmente para coprecipitar geles sílice-alúmina, pero se prestaba perfectamente a la preparación de gel de sílice solamente.

Otra posibilidad hubiera sido el adquirir en el mercado este adsorbente en forma de partículas esféricas; pero dado que las propiedades y características de la gel de sílice dependen mucho de pequeñas modificaciones en el procedimiento de obtención, según puso de manifiesto Vian,⁵⁹ se prefirió obtener el adsorbente en el propio laboratorio en condiciones constantes para cada una de las partidas.

En el Apéndice IX.3 se describe con detalle el procedimiento de obtención de la gel de sílice.

La cantidad total de adsorbente obtenida fue de 163 g.; éste se encuentra en

forma de esferas de diámetro medio 1.41 mm., y de superficie específica $428 \text{ m}^2/\text{g}$. La porosidad de dichas esferas es del 52.3 %.

Si se admite que los poros son todos cilíndricos e iguales entre sí, el radio medio de dichos poros se obtiene sencillamente por:

$$\bar{r} = \frac{2 V_g}{S_g} \quad (25)$$

siendo V_g el volumen de poros por unidad de peso de adsorbente, y S_g la superficie específica del mismo. El radio medio de los poros del adsorbente empleado será por tanto $\bar{r} = 46.7 \text{ \AA}$.

Dichos adsorbente se encuentra en estado fluidizado al realizarse los ensayos de adsorción, por lo que ha sido necesario obtener las características de fluidización del mismo, para determinar la velocidad de fluidización crítica bajo condiciones de altura de lecho variable.

La obtención de estas características de fluidización se realiza en el Apéndice IX.4, en donde se obtiene para la velocidad crítica un valor comprendido entre 35 y 51 cm/s.

IV.2.- Mezcla gaseosa.

Como se ha dicho en el capítulo II.4, en principio, podría haber servido cualquier gas para poner a punto esta técnica de medida de coeficientes de difusión interna en la adsorción de un gas por un sólido. No obstante, se prefirió utilizar un gas cuyo estudio pudiera tener en su día un interés industrial. El etileno cumple con esta condición ya que es uno de los gases industriales cuya producción ha crecido y está creciendo a mayor ritmo. Además, la adsorción de etileno podría ser una operación aplicable a la recuperación de este producto de los gases residuales que resultan en la producción del mismo, ya que todos los procesos de obtención del etileno⁷⁹ producen efluentes gaseosos en los que el etileno se encuentra mezclado con hidrógeno, metano, y otros hidrocarburos de cadena más larga.

En el capítulo II.2 ya se ha mencionado la importancia industrial de la adsorción de mezclas hidrógeno-etileno, mediante el proceso conocido como hipersorción.

Por este motivo, se eligió como gas idóneo para los ensayos, el etileno diluido en hidrógeno, gas este último que como hemos visto anteriormente, aparece asociado con el etileno en las mezclas gaseosas industriales.

IV.2.1.- Pureza de los radiactivos empleados.

En esta investigación se utilizan mezclas artificiales de hidrógeno y etileno, obtenidas mezclando los componentes puros. Para que no haya interferencias que puedan falsear los resultados, se han utilizado gases de elevada pureza.

El hidrógeno tenía una pureza garantizada del 99.9 %. Un gas de esta calidad se viene empleando normalmente en el laboratorio como gas portador de un cromatógrafo de gases, sin que su empleo haya dado lugar nunca a interferencias por impurezas. No obstante se obtuvo un cromatograma del mismo empleando N_2 como gas portador; el cromatograma aparece en la figura 13 y no se detectó en él ninguna impureza.

El etileno en cambio sólo tiene una pureza garantizada del 99.8 %, y como fue suministrado en los Estados Unidos en botellas, se analizó para cerciorarse de

que no se haya analizado, el análisis se realizó por cromatografía de gases, y el cromatograma obtenido aparece en la figura 18 en la que se apre
cia que el producto tiene dos impurezas importantes, pero cuyo contenido re
presenta en conjunto sólo un 0.02 %, de modo que la pureza real del etileno
es del 99.98 %. Según el suministrador, las impurezas más importantes del
producto son hidrocarburos de cadena más larga que el etileno.

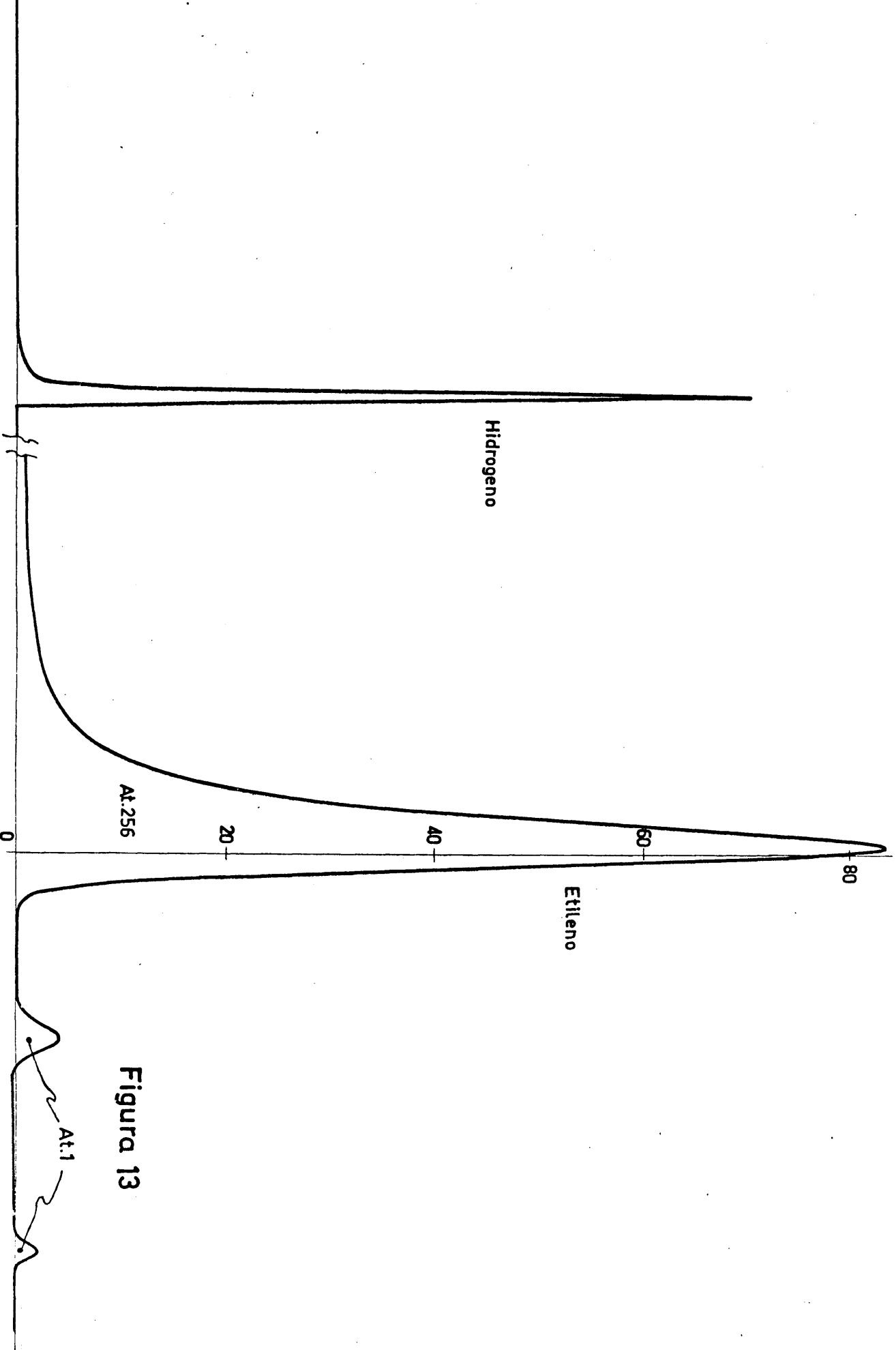


Figura 13

IV.3.- Procedimiento operativo.

La operación previa a cualquier medida de adsorción es la desgasificación de la instalación y la regeneración del adsorbente en condiciones tales que se puedan obtener medidas reproducibles. La desgasificación se logra conectando todo el sistema a una bomba rotativa de vacío, que produce una presión absoluta inferior a 0.1 mm. de Hg. y manteniendo el vacío al menos 24 h. Para desorber cualquier producto que pueda tener el adsorbente, y en particular el etileno adsorbido en operaciones precedentes, se somete el lecho a una temperatura de 275°C durante 1 hora, para lo cual, alrededor de la camisa del lecho adsorbente (fig.4) va arrollada una resistencia de calefacción, rodeada de un aislamiento de lana de roca. La calefacción se realiza a una velocidad de aproximadamente 50°C/hora , y la temperatura del lecho se mide con un termopar situado en la camisa que rodea el lecho, entre éste y la resistencia de calefacción; el termopar se sitúa en una posición media respecto a la altura del lecho, y se conecta a un potenciómetro que puede apreciar variaciones de $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$. De esta forma queda el adsorbente en condiciones tales que sus características de adsorción son similares antes y después de cada experimento, como se comprobó en la etapa de obtención de las isotermas de adsorción. Una vez regenerado el adsorbente y desgasificada la instalación, se pasa hidrógeno a la bureta de gases y se lava la conducción de gas desde la botella a la instalación, expulsando al exterior el contenido de al menos 5 buretas de hidrógeno. Se calcula que el volumen muerto de la instalación viene a ser de unos 80 c.c., siendo ésta también la cantidad de gas que se expulsa cada vez con la bureta.

Cuando se tiene la convicción de que el gas que se inyecta a la instalación es hidrógeno puro, se manipulan las llaves correspondientes y se llena el conjunto con este gas hasta alcanzar una presión ligeramente superior a la atmosférica.

A continuación se conecta la camisa del lecho al baño termostático, o bien se deja que el conjunto adquiera la temperatura ambiente, según vaya a ser la temperatura del ensayo. También se conecta la refrigeración de cabeza del compresor de modo que la temperatura de salida de la misma sea de 20°C .

El punto más delicado del procedimiento operativo es el mantener el laboratorio a una temperatura constante de 20°C durante los experimentos. Para ello se establecen corrientes de aire fresco en el laboratorio cuando la temperatura se eleva, y se encienden mecheros de gas cuando aquella baja. Se dispone además de un potente ventilador que remueve el aire del laboratorio, haciendo que la temperatura de éste sea uniforme. Sin embargo no puede evitarse que existan estratificaciones de temperaturas, que se aprecian en las medidas realizadas para comprobar la estanqueidad del sistema, y en las que se hacen para obtener las isotermas que se describirán más adelante; en unas y otras, se observa un comportamiento anómalo de la presión del sistema cuando se trata de ensayos de larga duración. Con el sistema descrito anteriormente se lograba mantener la temperatura ambiente en general dentro de un margen de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, aunque en algunos casos la temperatura variaba hasta 1.5°C . Por ello, en los meses calurosos, en que la temperatura ambiente rebasa los 20°C durante el día, solo se aprovecharon las horas nocturnas para la experimentación.

Cuando las temperaturas del lecho, del compresor, y ambiente, alcanzan el valor deseado en régimen estacionario, se conectan las fuentes de alimentación eléctrica al convertidor de presión y al amplificador operacional; se conecta también el registrador con un velocidad de arrastre de papel muy lenta, por ejemplo de 15 mm./min. , y se conecta la lámpara de ultravioleta que proporciona el rayo de luz el cual refleja el galvanómetro dando un spot sobre la escala del registrador. El galvanómetro puede moverse a mano desde el exterior, de modo que el spot que produce caiga dentro de la escala del registrador, en una zona adecuada para su registro.

Mientras el equipo electrónico alcanza su temperatura de régimen, que suele suponer una media hora, se llena la bureta de gases con etileno. Antes de este llenado, se lava la bureta y la conducción correspondiente de la misma forma que se hizo con el hidrógeno, a fin de tener la seguridad de que el gas que se introduce en la instalación es etileno puro. Se deja el gas en la bureta durante unos 20 minutos para que alcance la temperatura ambiente a través del baño de agua.

Durante este tiempo, el spot del galvanómetro ha ido trazando una línea que es la línea de base correspondiente a la presión del sistema. Esta línea de base es paralela a la dirección de arrastre de papel, cuando la presión alcanza un valor estacionario. El valor estacionario se consigue haciendo funcionar intermitentemente el compresor para homogeneizar la temperatura del gas del circuito y que no haya estratificaciones en el mismo.

En estas condiciones, se cierran las dos llaves que aíslan el lecho del resto del circuito, y se abre la llave de la conexión en derivación con el lecho. Se introduce entonces una cantidad medida de etileno en la parte derecha de la instalación, anotándose el volumen, presión y temperatura del etileno añadido. Se pone en marcha el compresor para homogeneizar la mezcla hidrógeno-etileno.

Posteriormente, se cierra la llave de la conexión en derivación con el lecho, y se abren las llaves que comunican el mismo con la instalación. Al abrir estas llaves, aumenta la presión que mide el captador, debido a la entrada de etileno en la instalación; cambia por tanto la posición del spot que, si es necesario, se ajusta a una posición adecuada para poder registrar convenientemente el fenómeno.

Se comienza a registrar otra línea de base que ahora corresponde a la presión inicial del sistema, p_i . La velocidad de arrastre del papel se eleva en este momento hasta un valor de 1 mm./s., grabándose marcas del reloj electrónico cada segundo. La línea de base permanece constante mientras no comienza a producirse la adsorción del etileno.

Se espera unos 5-6 minutos, tiempo suficiente para que la mezcla hidrógeno-etileno de la parte derecha del circuito se homogeneice por difusión natural con el hidrógeno que existe en el tubo de adsorción. Cuando, debido a este proceso de difusión, el etileno alcanza la superficie del adsorbente, comienza a adsorberse en éste, y la presión del sistema empieza a descender, circunstancia que se aprecia en el manómetro IV de la instalación, y por el spot del galvanómetro que comienza a apartarse de la horizontal.

Entonces se aumenta la velocidad de arrastre del papel a 200 mm./s., esta-

bienciendo las marcas de reloj cada 0.01 s., y se pone en marcha el compresor. Se mantiene este régimen de registro durante unos 5 a 10 segundos, y luego se disminuye la velocidad de arrastre de papel al valor original de 1 mm./s., con abscisas cada segundo.

El compresor se mantiene en marcha durante unos 5 minutos, que se aprovechan para anotar la lectura del rotámetro, y poder conocer el caudal de gas que atraviesa el lecho. Posteriormente se desconecta el compresor, y se lee la presión final p_f en el manómetro de mercurio. Se disminuye la velocidad de arrastre de papel a su valor mínimo de 0.25 mm./s., y se dan marcas de reloj cada 10 segundos.

Cada 5 minutos se vuelve a poner en marcha el compresor durante 1 minuto, continuando el registrador en marcha todo el tiempo. El ensayo termina cuando tanto por el manómetro de mercurio como por el registrador, se observa que la presión permanece constante.

Se obtienen así gráficas sucesivas del fenómeno, añadiendo más etileno, y repitiendo todo el proceso que se acaba de detallar.

CAPITULO V.- MEDIDAS REALIZADAS

V.- MEDIDAS REALIZADAS.

V.1.- Medidas previas.

V.1.1.- Estanqueidad de la instalación.

Es fundamental la estanqueidad de la instalación, es decir un grado de hermeticidad elevado de la misma, ya que si presentase fugas, se asignarían a la adsorción disminuciones de presión debidas a fugas, con el consiguiente error.

Desde este punto de vista, las condiciones de operación no son desfavorables, ya que la presión a que ha de trabajar el sistema es solo unos milímetros de mercurio superior a la atmosférica. No obstante, se han realizado medidas de estanqueidad a sobrepresiones mucho más elevadas para obtener así valores muy conservadores de las fugas de la instalación.

Las medidas se realizan introduciendo hidrógeno y etileno en la instalación a una sobrepresión del orden de 300 mm. de mercurio, y observando las variaciones de la presión inicial con el tiempo. Para referir todas las lecturas a las condiciones iniciales, se miden la presión y temperatura ambiente, haciéndose la corrección oportuna, tanto por las condiciones ambiente como por la dilatación de la columna manométrica.

La tabla VII resume los datos obtenidos. El primer ensayo abarca 71 horas, en las que la instalación se probó con hidrógeno solo y mezclado con etileno. El segundo ensayo sirve como repetición del primero y se realizó con hidrógeno solo, durante 96 horas.

Varias son las conclusiones que se desprenden del estudio de la tabla. En primer lugar, en el segundo ensayo se producen unas pérdidas totales de gas durante 96 horas, que representan una disminución de presión de aproximadamente 0.1 mm./h., lo que supone unas fugas del orden de 0.65 c.c. de hidrógeno por hora. Al disminuir la sobrepresión, esta cifra de fugas disminuirá proporcionalmente, ya que en general, las fugas a través de poros siguen la ley de Poiseuille.

En el primer ensayo, se produjo un aumento de la presión del sistema, cosa irreal, no pudiéndose por tanto evaluar las fugas. No se aprecia dife-

TABLA VII

Medida de la estanquidad del sistema

Día	Hora	Condiciones ambiente		Sobrepresión del sistema mm. Hg	Valor corregido de presión mm. Hg	Observaciones
		Temp., °C	Presión, mm. Hg			
8-11	20.00	19.5	710.2	307.5	307.5	Hidrógeno solo
9-11	10.20	21.9	714.7	309	310.9	
	11.0	22.9	714.7	312	312.7	
	12.00	22.6	714.7	311	312.1	
	17.30	22.9	714.2	314	314.2	
10-11	19.00	22.0	714.5	312	313.5	Hidrógeno solo
	9.30	21.0	712.5	309	308.6	
	10.30	21.0	712.5	309	309.6	
	11.00	21.8	712.5	310	309.8	
	11.00	21.8	712.5	396	396.0	
11-11	12.00	23.2	712.5	398	395.4	Hidrógeno solo
	19.00	22.6	712.5	399	398.1	
	10.00	23.4	712.6	396	395.3	
	12.00	22.4	712.7	396	395.5	
	19.00	22.9	711.2	401	398.5	
13-11	10.30	21.5	703.4	302	302.0	Hidrógeno solo
	11.30	21.8	703.6	303	302.9	
	12.30	22.0	703.5	305	304.6	
16-11	10.00	18.7	704.5	290	294.2	
	11.00	18.2	704.5	289	293.7	
	12.00	19.0	704.5	292	293.9	
17-11	10.00	18.1	704.7	288	292.1	
	11.00	18.4	704.8	288	292.8	

cia alguna en el comportamiento del sistema cuando el gas contiene etileno a cuando no lo tiene. El hecho de que a lo largo de los ensayos se obtengan aumentos de presión después de hacer las correcciones pertinentes nos indica que éstas no representan el fenómeno de expansión o contracción del gas en el circuito. Finalmente, es la corrección de temperatura ambiente la que produce mayores discrepancias, ya que la temperatura se mide en un punto solo exterior al sistema, que puede tener una temperatura diferente de la medida. Tampoco mejoraría la situación midiendo la temperatura en un punto interior al sistema, porque existen en el mismo gradientes de temperatura. Todo esto pone de manifiesto que cuando se trata de fenómenos lentos, de horas de duración, como en este caso, la observación de la presión del sistema puede producir errores considerables al interpretar fenómenos que ocurren en el interior del sistema.

Es necesario conocer el volumen de la instalación para los cálculos que se detallan en el capítulo VI.

A continuación se describe como se determina, por una parte, el volumen de la instalación situada a la derecha de las válvulas de aislamiento del lecho, V_A , y por otra, el volumen total de la instalación V_T . Podrá apreciarse así hasta qué punto se cumplen las previsiones del capítulo III.1.

Las medidas se realizan con hidrógeno, operando de la forma siguiente:

Se somete primero a vacío el sistema durante 24 horas como mínimo, tal como se detalla en el capítulo IV.3; luego se introduce por la camisa del lecho I (figura 4) agua en ebullición, de modo que el lecho quede sometido a esta temperatura al menos 3 horas.

Al final de la operación se llena el sistema con hidrógeno hasta alcanzar una pequeña sobrepresión. Todas las llaves del sistema permanecen abiertas. Se deja transcurrir el tiempo suficiente para que la presión se estabilice y se lee el valor de la misma en el manómetro IV; se designa a esta presión como presión inicial, p_i .

A continuación se introduce hidrógeno en la bureta de gases y se le deja adquirir la condición ambiente de temperatura t_a ; se mide el volumen del mismo V a la presión ambiente p_a , y se introduce en el sistema en el que se han cerrado previamente las válvulas de aislamiento del lecho. En el manómetro IV se obtiene una lectura de presión intermedia p_m .

Después se abren las llaves de aislamiento del lecho, y la presión adquiere el valor final p_f .

Este procedimiento se repite varias veces, para tener valores distintos de los volúmenes respectivos y poder tener así una idea de la precisión de las medidas.

La tabla VIII reproduce los datos de una serie de 5 ensayos en los que la temperatura ambiente fue de 20°C y no varió durante los mismos en más de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

TARLA VIII

Volumen de la instalación experimental.

Ensayo No.	Pres. atm., p_a , mm. Hg	Vol. H_2 V , c.c.	Sobrepresiones		
			p_i mm. Hg	p_m mm. Hg	p_f mm. Hg
1	708.3	94.8	11.8	109.0	46.1
2	708.5	96.7	46.1	143.6	80.6
3	708.7	97.1	80.6	179.4	115.6
4	709.4	95.8	115.6	214.2	151.1
5	709.5	97.0	151.1	250.7	187.1

Para calcular V_A y V_T a partir de estos datos, se tiene:

En las condiciones iniciales,

$$V_A \cdot p_i = n \cdot z_i \cdot RT \quad (26)$$

en donde todos los símbolos son conocidos excepto n , número de moles de hidrógeno presentes en el volumen A al comienzo del ensayo, y z_i , factor de compresibilidad para las condiciones iniciales.

Después de añadir el hidrógeno de la bureta,

$$V_A \cdot p_m = n' \cdot z_m \cdot RT \quad (27)$$

siendo n' las moles del hidrógeno presentes en V_A , y z_m , el nuevo factor de compresibilidad. Evidentemente,

$$V \cdot p_a = (n' - n) \cdot z \cdot RT \quad (28)$$

Combinando (26) (27) y (28), convenientemente, resulta:

$$V_A = V \frac{p_a}{p_m \cdot z_i - p_i \cdot z_m} \cdot \frac{z_m \cdot z_i}{z} \quad (29)$$

Los factores de compresibilidad se calcularon del siguiente modo. Se considere por ejemplo el ensayo 1, se obtienen las variables reducidas:

$$T_C = 9.7^\circ C ; T = 20^\circ C ; T_r = 1.036$$

$$p_c = 50.9 \text{ atm.} ; p_i = 0.947 \text{ atm.} ; p_{ir} = 0.0186$$

$$p_m = 1.075 \text{ atm.} ; p_{mr} = 0.0211$$

Interpolando en la tabla de factores de compresibilidad,⁹⁵ se obtiene:

$$z_i = 0.9935 ; z_m = 0.9928$$

Análogamente, el valor de z será 0.9936, valor que se mantendrá prácticamente constante a lo largo de los experimentos.

En cambio, z_m y z_i varían; los valores extremos correspondientes al ensayo 5 serán:

$$z_i = 0.9925 ; z_m = 0.9920$$

Por tanto, en vista de las pequeñas diferencias entre los valores extremos de los factores de compresibilidad, puede simplificarse la ecuación (29), suponiendo en ella todos los factores de compresibilidad iguales a uno, y por tanto que puede aplicarse la ecuación de los gases perfectos.

Paralelamente, el volumen total de la instalación podrá expresarse así:

$$V_T = V \frac{p_a}{p_f - p_i} \quad (30)$$

Con los datos de la tabla VIII, resultan los valores que se resumen en la tabla IX.

TABLA IX

Volumen de la instalación experimental.

Ensayo No.	Volumen, V_A c.c.	$(V_A - \bar{V}_A)^2$	Volumen, V_T c.c.	$(V_T - \bar{V}_T)^2$
1	682	4	1960	100
2	702	64	1999	2401
3	696	4	1965	225
4	689	25	1910	1600
5	691	1	1915	1225
Total	3470	98	9749	5551

Los valores de los respectivos volúmenes son por tanto,

$$V_A = 694 \pm 5 \text{ c.c.}$$

$$V_T = 1950 \pm 37 \text{ c.c.}$$

Los errores standard representan respectivamente el 1 y 2 % respectivamente

Por consiguiente, el volumen del tubo con el adsorbente resulta ser, por diferencia de los dos valores anteriores, de 1256 c.c., es decir un 65 % del volumen total. Se cumplen pues las previsiones del capítulo III.1.

Por rotura del tubo de adsorción, en parte de los ensayos se utilizó otro diferente. Evaluados nuevamente los volúmenes V_T y V_A con el nuevo tubo, a fin de utilizarlos en los cálculos de los ensayos respectivos, éstos resultaron ser:

$$V_A = 685 \pm 2 \text{ c.c.}$$

$$V_T = 1631 \pm 11 \text{ c.c.}$$

Para la interpretación analítica de las curvas experimentales de adsorción obtenidas, es necesario conocer la isoterma de adsorción a la temperatura del ensayo, a fin de poder deducir la recta que mejor represente la isoterma en los alrededores del punto correspondiente a las condiciones del experimento. Se procedió por tanto a determinar las isotermas de adsorción a varias temperaturas. Las medidas se realizaron de la siguiente forma:

Se desgasificó la instalación a vacío, como se indica en el capítulo IV.3, dejando enfriar el conjunto lentamente por convección natural hacia el ambiente. Después se llenó aquella de hidrógeno hasta una presión unos milímetros de mercurio por encima de la atmosférica, dejando estabilizar el sistema hasta alcanzar una presión estacionaria que se toma como presión inicial p_i .

El lecho se mantuvo a una temperatura constante haciendo pasar por la camisa que lo envuelve un líquido termostataado, cuya temperatura oscila solo en $\pm 0.1^\circ\text{C}$. La temperatura ambiente se logra mantener constante dentro de un margen de $\pm 0.5^\circ\text{C}$, lo mismo que la temperatura de las cabezas del compresor.

Una vez el sistema en estado estacionario, se llenó la bureta de gases con etileno, y al adquirir éste la temperatura ambiente, debido al baño de agua que le rodea, se introdujo en el sistema. Cada vez se inyectaban alrededor de 95 c.c. de etileno, y en algunos casos el doble. Se observaba la presión en el manómetro IV después de la inyección, poniendo en marcha a continuación el compresor durante un minuto para homogeneizar el gas. La presión disminuía debido a la adsorción del etileno en el lecho. Esta operación se repetía una y otra vez cada diez minutos hasta que el valor de la presión permanecía constante, indicando que se había alcanzado el régimen estacionario, con la presión final p_f . Fue precisamente en estos ensayos, cuando se advirtió que la adsorción del etileno se realizaba en su mayor parte en muy pocos segundos, para quedar totalmente finalizada al cabo de varios minutos. Por esta causa hubo de utilizarse el método de medida rápida de la variación de presión, para seguir el proceso, como se describe

en el capítulo III.6.2.

Se obtuvieron isoterma a tres temperaturas: 20 °C, o sea la temperatura ambiente; 2 °C, conseguida haciendo circular por la camisa del lecho agua en equilibrio con hielo, y -52 °C, alcanzada mediante alcohol enfriado con nieve carbónica.

Los valores obtenidos figuran en las tablas X, XI y XII, y en la figura 14.

Los diversos parámetros de la isoterma se calculan como sigue:

En primer lugar se calcula el número de moles de etileno añadidas al sistema N_{Et} , con la ecuación (28), en el que $N_{Et} = n' - n$ en aquella expresión.

Después de alcanzado el equilibrio, el número de moles de etileno presentes en el gas n_{Et} será evidentemente,

$$n_{Et} = \frac{(P_f - P_i)}{\bar{z} RT} \quad (31)$$

representando por \bar{z} la media aritmética de los valores extremos del factor de compresibilidad a lo largo de las medidas; los valores extremos son:

0.9916 y 0.9935. Por tanto se toma para $\bar{z} = 0.9925$.

El número de moles adsorbidas n'_{Et} será:

$$n'_{Et} = N_{Et} - n_{Et} \quad (32)$$

Para los puntos siguientes al primero, en la ecuación (32) habrá que considerar todos los moles de etileno añadidos $\leq N_{Et}$ es decir,

$$n'_{Et} = \sum N_{Et} - n_{Et} \quad (32a)$$

La isoterma de adsorción representa la cantidad de gas adsorbido por unidad de peso de adsorbente, n'_{Et}/W , frente a la presión parcial de etileno $p_{Et} = p_f - p_i$. Los datos obtenidos se representan en la figura 14. Las pendientes en el origen de las respectivas isotermas son las siguientes:

Isoterma a 20 °C ; $k = 1.33 \times 10^{-3}$ mmol/g mmHg

Isoterma a 2 °C ; $k = 2.75 \times 10^{-3}$ mmol/g mmHg

Isoterma a -52 °C ; $k = 23.7 \times 10^{-3}$ mmol/g. mm. Hg.

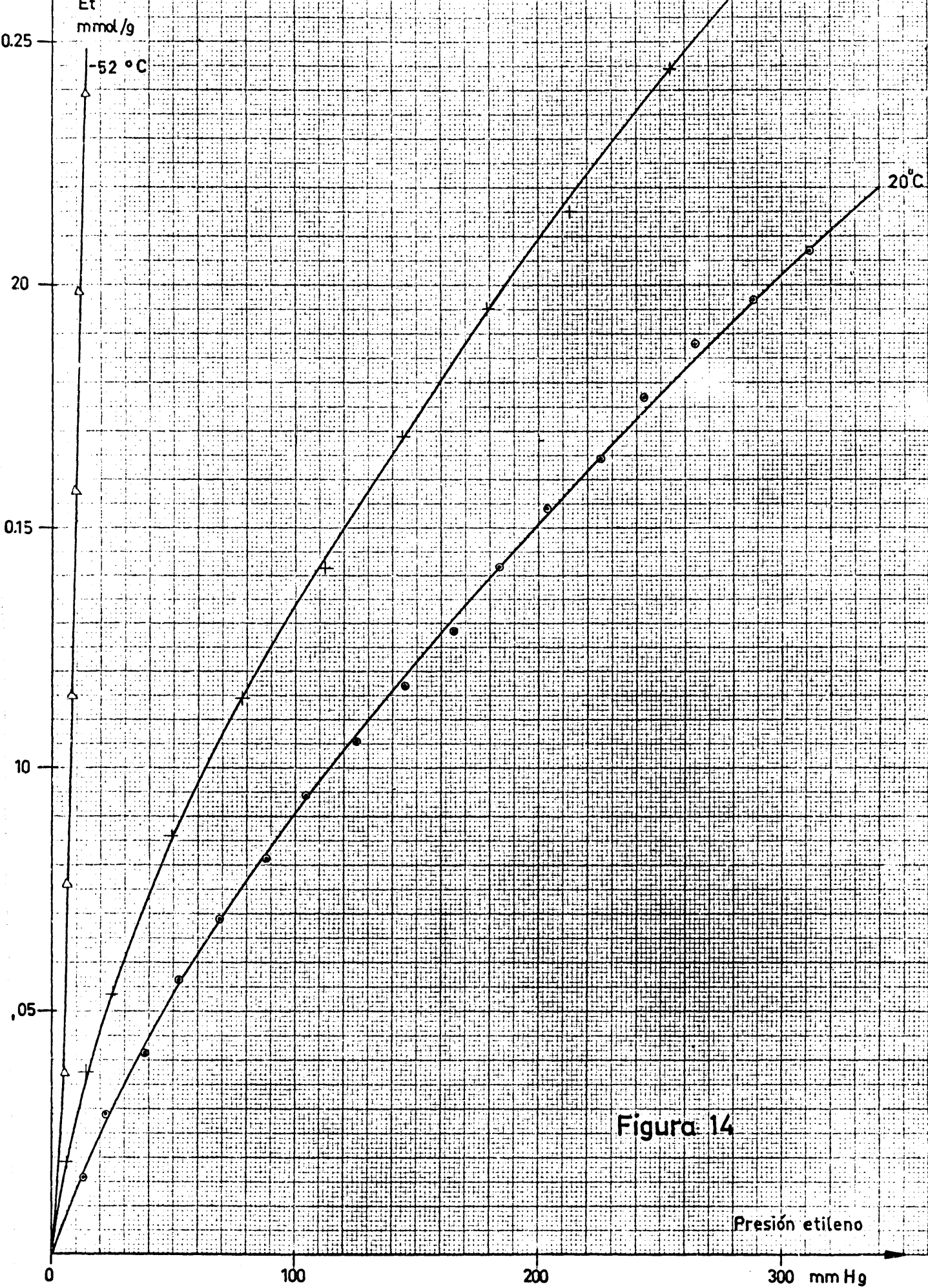


TABLA X.

Isoterma de adsorción. Temperatura 20 °C

Ensayo No	N _{et} mmol	N _{Et} mmol	P _f - P _i mm. Hg.	n _{Et} mmol	n ⁱ Et mmol	n ⁱ Et/w mmol/g	P _{Et} mm. Hg.
1	3.72	3.72	12.3	1.11	2.61	0.0160	12.3
2	2.98	6.70	21.7	1.95	4.75	291	21.7
3	3.54	10.24	38.0	3.42	6.82	419	38.0
4	3.60	13.84	51.3	4.61	9.23	566	51.3
5	3.63	17.47	68.8	6.19	11.28	691	68.8
6	3.64	21.11	87.6	7.89	13.22	811	87.6
7	3.63	24.74	103.9	9.35	15.39	944	103.9
8	3.64	28.38	124.9	11.22	17.16	0.1052	124.9
9	3.69	32.07	144.8	13.02	19.05	1169	144.8
10	3.78	38.85	165.4	14.89	20.96	1285	165.4
11	3.76	39.61	183.5	16.50	23.11	1418	183.5
12	3.71	43.32	202.3	18.20	25.12	1540	202.3
13	3.68	47.00	224.8	20.22	26.78	1642	224.8
14	3.73	50.73	243.3	21.87	28.86	1770	243.3
15	3.68	54.41	264.0	23.75	30.66	1880	264.0
16	3.65	58.06	288.2	25.92	32.14	1970	288.2
17	3.68	61.74	310.7	27.95	33.79	2070	310.7

TABLA XI.

Isoterma de adsorción. Temperatura 2°C

Ensayo No.	N _{Et} mmol	N _{Et} mmol	P _f - P _i mm.	n _{Et} mmol	n _{Et} mmol	n _{Et} /W mmol/g	P _{Et} mm.Hg.
1	3.69	3.69	6.0	0.54	3.15	0.0193	6.0
2	3.67	7.36	13.4	1.25	6.11	375	13.4
3	3.66	11.02	25.0	2.25	8.77	538	25.0
4	7.30	18.32	49.1	4.41	13.91	854	49.1
5	7.32	25.64	77.9	7.01	18.63	0.1142	77.9
6	7.44	33.08	111.8	10.07	23.01	1412	111.8
7	7.41	40.49	143.9	12.95	27.54	1690	143.9
8	7.36	47.85	178.7	16.07	31.78	1950	178.7
9	7.38	55.23	213.3	19.18	36.05	2150	213.3
10	7.35	62.58	253.3	22.78	39.80	2445	253.3
11	7.29	67.87	290.7	26.18	43.69	2685	290.7
12	7.24	77.11	336.2	30.25	46.86	2875	336.2

TABLA XII

Isoterma de adsorción. Temperatura -52 °C

Ensayo No.	N_{Et} mmol	N_{Et} mmol	$P_i - P_i$ mm.	n_{Et} mmol	n'_{Et} mmol	n'_{Et}/W mmol/g	P_{Et} mm.Hg.
1	6.61	6.61	5.2	0.486	6.12	0.0375	5.2
2	6.35	12.96	5.8	0.543	12.42	763	5.8
3	6.75	19.71	7.1	0.665	19.05	0.1170	7.1
4	6.86	26.57	9.3	0.870	25.70	1576	9.3
5	6.84	33.41	11.0	1.030	32.38	1987	11.0
6	6.81	40.22	13.6	1.272	38.95	2390	13.6
7	7.24	47.46	20.0	1.872	45.59	2795	20.0
8	7.05	54.51	25.0	2.340	52.17	3202	25.0
9	6.90	61.41	31.4	2.940	58.57	3597	31.4
10	6.90	68.31	39.5	3.700	64.61	3965	39.5

Es conveniente expresar estas pendientes en forma adimensional. Para realizar la transformación correspondiente se hace uso de las manipulaciones siguientes.

Las unidades de las ordenadas deben multiplicarse por la densidad del sólido, $\rho_s = 2.089 \text{ g/c.c.}$, según se obtiene en el capítulo IX.3.5.3, para quedar expresadas en m.mol/c.c. de sólido. Las abcisas, presiones parciales de etileno, deben convertirse en concentraciones en m.moles/c.c., lo cual se logra sencillamente aplicando la ley de los gases perfectos, o sea dividiendo las abcisas por RT . Por otra parte, el valor de α_p , según se menciona en el capítulo IV.1 es 0.523.

Con ello resultan las pendientes siguientes:

Isoterma a 20°C ; $k = 46.30$

Isoterma a 2°C ; $k = 95.73$

Isoterma a -52°C ; $k = 824.6$

De acuerdo con lo indicado en el capítulo IV.3 se observa que el captador de presión está midiendo la presión del sistema p_i a compresor parado y dando una traza en el registrador cuya anchura es expresión del "ruido" de todo el conjunto del equipo electrónico. Ahora bien, en un momento dado se pone en marcha el compresor, y la presión estática del punto donde se encuentra el captador cambia en general con respecto al valor de p_i ; así, los puntos situados cerca de la impulsión del compresor tendrán una presión estática superior a p_i , y los situados cerca de la aspiración tendrán una presión inferior a p_i . La suma algebraica de estas variaciones es precisamente la pérdida de carga del circuito, que como se ha dicho en el capítulo III.3, representa unos 25-30 cm. de agua.

Como la adsorción comienza casi instantáneamente al poner el compresor en marcha, se superponen en el captador dos fenómenos de variación de presión: uno debido al cambio de la presión estática correspondiente a la situación particular del captador en el circuito, y otro producido por la disminución de presión propia del fenómeno de la adsorción.

Para que el primer fenómeno no pueda **enmascarar** al segundo, se realizó una serie de medidas, en las que el captador se cambió de posición en el circuito, soldando en cada punto elegido una pieza de vidrio IV como la que aparece en la figura 10. Luego, con el sistema lleno de hidrógeno para que no se produzcan variaciones de presión por adsorción, se estudió la traza que daba el captador en el registrador al pasar el compresor de parado a marcha. Fue ésta una operación muy laboriosa por la dificultad que supone soldar in situ toda la serie de piezas esmeriladas, y obtener una instalación estanca después de cada operación.

Después de estudiar una serie de posiciones, se obtuvo una en la que la presión estática del captador no variaba al poner el compresor en marcha. La figura 15 muestra la traza obtenida con esta posición del captador.

En la figura se pone de manifiesto la entrada del compresor en servicio por la distorsión de la línea de base del spot a compresor parado. Tam-

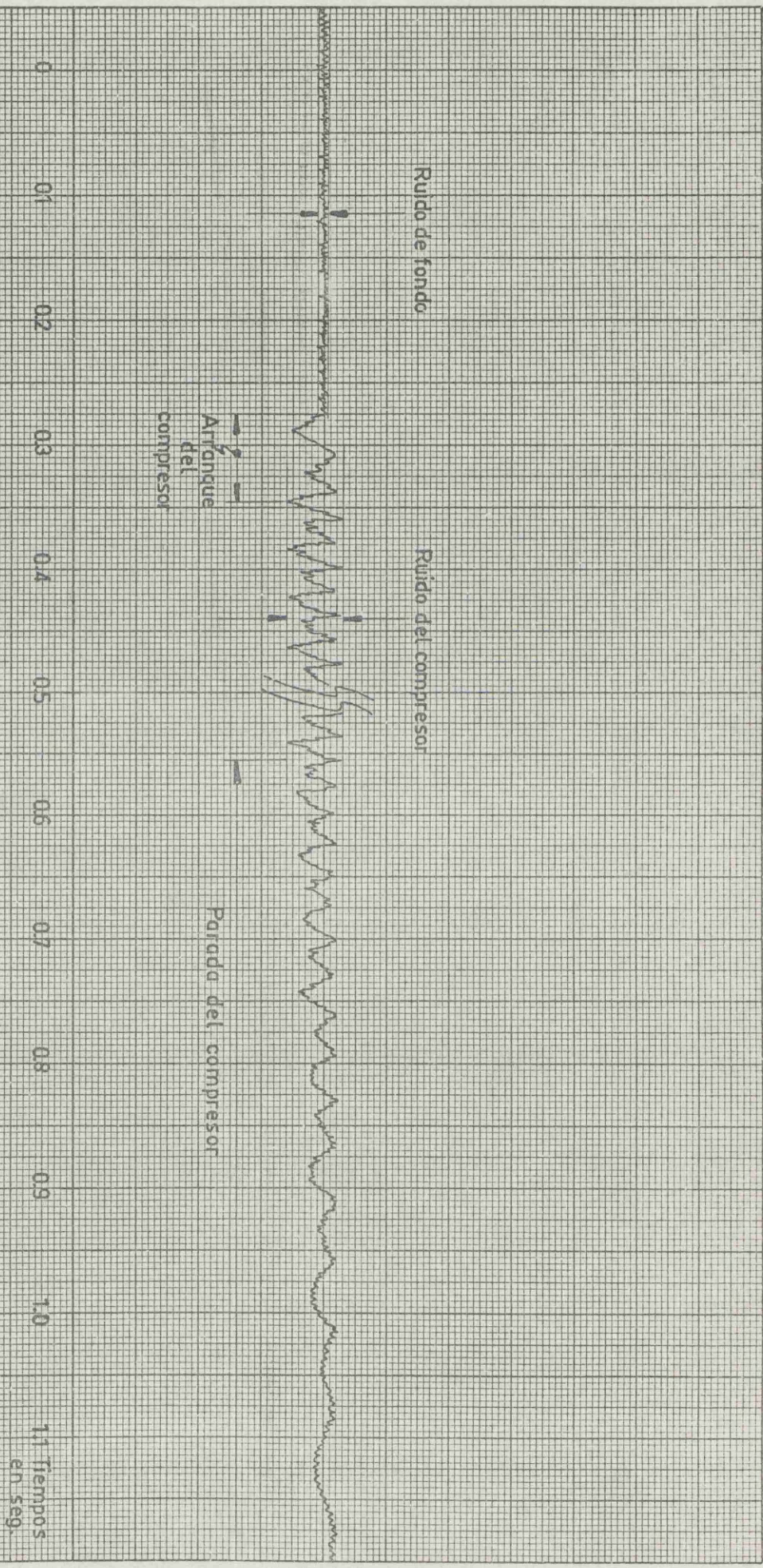


Figura 15

bién se aprecia perfectamente el tiempo que tarda el compresor en adquirir un régimen de circulación estacionario, el cual, según dicha figura, es de 0.07-0.08 segundos.

Finalmente, se observa que al poner el compresor en marcha, aumenta el ruido de fondo. Analizando el ruido que aparece con mayor amplitud se obtiene que su frecuencia principal es de 50 cps, atribuyéndose por tanto a las variaciones de presión producidas por el conjunto de membranas y válvulas del compresor, al poner éste en marcha. Teniendo en cuenta la sensibilidad del sistema de registro empleado, esta distorsión de la presión representa variaciones en la misma del orden ± 2.5 mm. Hg. Como se expuso al describir el compresor en el capítulo III.3, el rizado de presión producido por las membranas es muy pequeño, y ahora se deduce un valor para el mismo.

V.1.5.- Filtrado del ruido.

Para que las trazas producidas por el galvanómetro fuesen más nítidas y fáciles de interpretar, se pensó en filtrar el ruido de fondo producido por el compresor sin interferir en el fenómeno principal.

La forma más fácil y adecuada de hacer esta filtración consiste en añadir filtros al amplificador de la figura 12; se ensayaron filtros tipo RC en T y doble T colocados en la salida del mismo, así como un filtro en realimentación, colocando un condensador en paralelo con la resistencia. Ya se ha dicho anteriormente que la frecuencia del ruido producido por el compresor tiene un valor básico de 50 cps; por tanto se ensayaron los filtros tanto en T como doble T con frecuencia de corte para 25 y 50 cps, mientras que para el filtro de la realimentación se adoptó el criterio de que produjese una atenuación de al menos 10 veces, a las señales cuya frecuencia fuese 50 cps o superior, y en ntros casos 100 cps p superior.

Se realizaron múltiples combinaciones con todos estos sistemas y los resultados de los ensayos se resumen en la tabla XIII.

TABLA XIII

Filtrado del ruido del compresor

Combinación de filtros	Ruido de fondo m.m.	Ruido de compresor m.m.
1.-Sin filtro en realimentación		
1.1.-Sin filtro de salida	2	44
1.2.-Con filtro de salida en T a 50cps	1	30
1.3.-Con filtro de salida en doble T a 50cps	2	20
1.4.-Con filtro de salida en doble T a 25cps	2	65
2.-Con filtro en realimentación sintonizado a 50cps		
2.1.-Sin filtro de salida	2	7
2.2.-Con filtro de salida en T a 50cps	1	4
2.3.-Con filtro de salida en doble T a 50cps	2	2
2.4.-Con filtro de salida en doble T a 25cps	8	14
3.-Con filtro en realimentación sintonizado a 100cps		
3.1.-Sin filtro de salida	2	10
3.2.-Con filtro de salida en T a 50cps	1	9
3.3.-Con filtro de salida en doble T a 50cps	2	6
3.4.-Con filtro de salida en doble T a 25cps	4	12

presión
relativos)

• Con filtro en el amplificador
Δ Sin " " " "

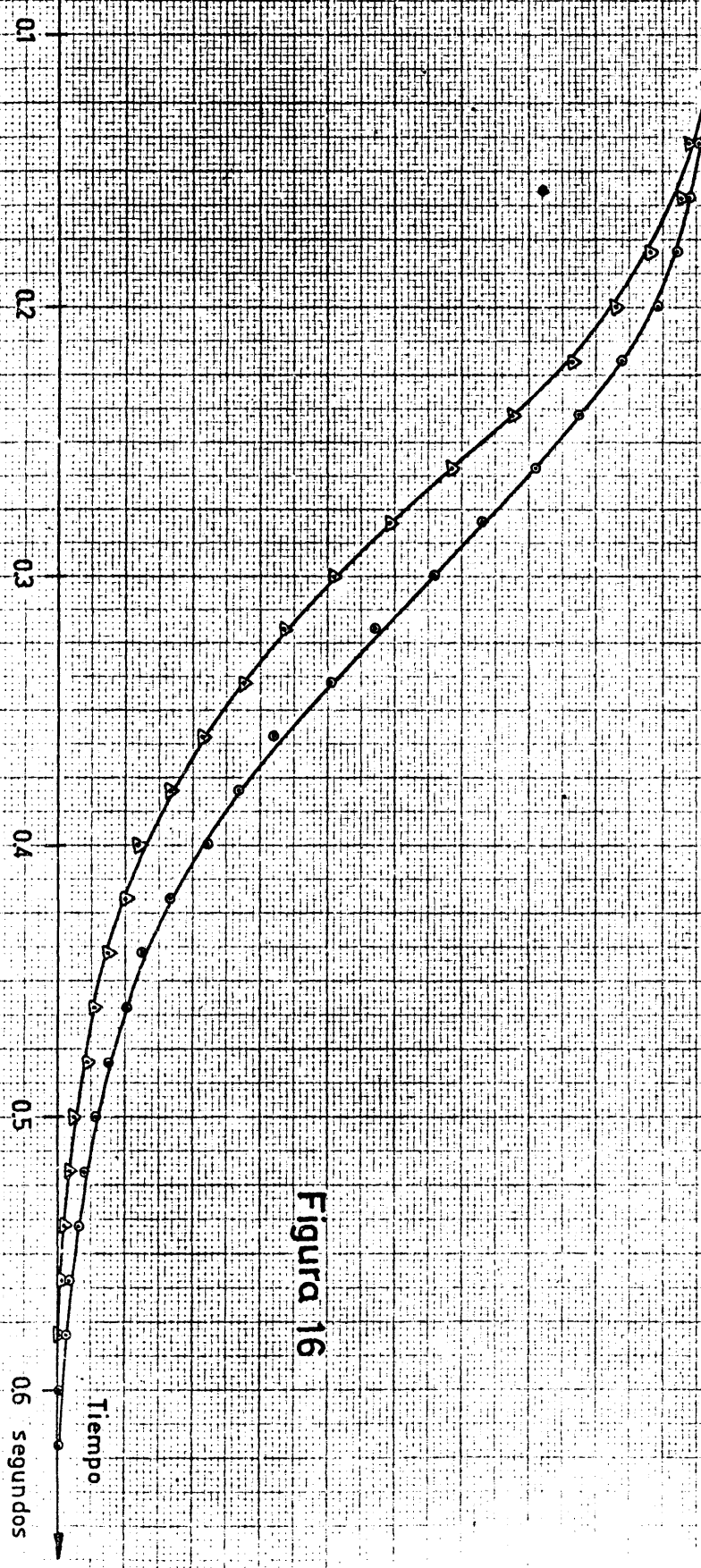


Figura 16

Adoptando esta combinación se realizó un ensayo preliminar de adsorción con el lecho a la temperatura de 20°C , y según el procedimiento que se detalla en el capítulo IV.3.

A continuación se repitió el ensayo de adsorción, pero eliminando el filtro de la realimentación del amplificador, caso que corresponde al número 1.3 de la tabla XIII.

Los resultados se recogen en la figura 16, en la que en ordenadas se representan los valores relativos de la presión del sistema que se obtienen haciendo la presión inicial $p_i = 1.0$, y la presión final $p_f = 0$. Se observa en esta figura que la presencia de un condensador en la realimentación produce un retardo en la traza obtenida del fenómeno, de aproximadamente 0.036 s. , que es precisamente la constante de tiempo del filtro RC colocado en la realimentación; en efecto $\tau = RC$ y $R = 1500 \Omega$; $C = 25 \mu\text{F}$, de donde $\tau = 0.0375 \text{ s.}$

A pesar de que la presencia de condensadores en el circuito de realimentación no parece que cambian la forma de la curva presión-tiempo, sino que solo la retrasan en una fracción de tiempo muy pequeña, se decidió suprimir todos los condensadores del circuito de realimentación, para estar seguros que la función recogida por la cadena de registro no está influida por ésta. El circuito final de medida es pues el representado en la figura 12, en la que la resistencia de realimentación es $R_R = 10.000 \Omega$. Para el conjunto así montado: captador-amplificador-galvanómetro, se obtiene experimentalmente una sensibilidad de 2.0 mm de recorrido del spot por cada mm. de Hg de variación de presión.

Habría que trabajar pues con gráficas en las que aparecerá el ruido de fondo del compresor, como se aprecia en la figura 15. De estas gráficas se toma como valor representativo de la presión, el valor medio de los picos de presión producidos por el rizado del compresor.

V.2.- Medidas definitivas.

Con el adsorbente recién regenerado, como se indica en el Capítulo IV.3, se obtuvo una primera curva de adsorción que denominamos Ensayo 1.

En contra del procedimiento de operación normal, descrito en el capítulo IV.3, en donde se especifica que al añadirse el etileno debe homogeneizarse la mezcla gaseosa antes de comenzar la adsorción, en este ensayo no se llevó a cabo tal homogeneización, para observar el efecto de esta variable.

La curva obtenida se representa en la figura 17, en donde la variación total de presión ha sido normalizada.

Esta curva corresponde a la parte de la adsorción que se verifica rápidamente, del orden de 0,5 segundos.

Después de este fenómeno rápido tiene lugar una adsorción lenta, la cual se pone de manifiesto, tanto en la traza dada por el registrador, como por las lecturas en función del tiempo del manómetro de mercurio IV (figura 4).

La figura 18 reproduce este fenómeno lento, con la escala de tiempo comprimida, de modo que el fenómeno rápido aparece como instantáneo. En este caso las ordenadas están normalizadas a un valor cuya justificación se verá en el capítulo VI.

A continuación se realizó el Ensayo 2, en el que el adsorbente ya tenía adsorbida la cantidad de etileno correspondiente al Ensayo 1. En este caso, la mezcla fue homogeneizada antes de que comenzase la adsorción.

Los resultados obtenidos aparecen en las mismas figuras que el Ensayo 1, del que en realidad son una repetición.

A continuación se pasó por la camisa que rodea el lecho adsorbente, agua enfriada con hielo, la cual produce una temperatura de 2°C en el primero. En estas condiciones se realizaron los Ensayos 3 y 4, de forma totalmente análoga a los anteriores.

Las curvas de adsorción rápida aparecen en la figura 19.

Finalmente se empleó como líquido refrigerante alcohol enfriado con nieve car

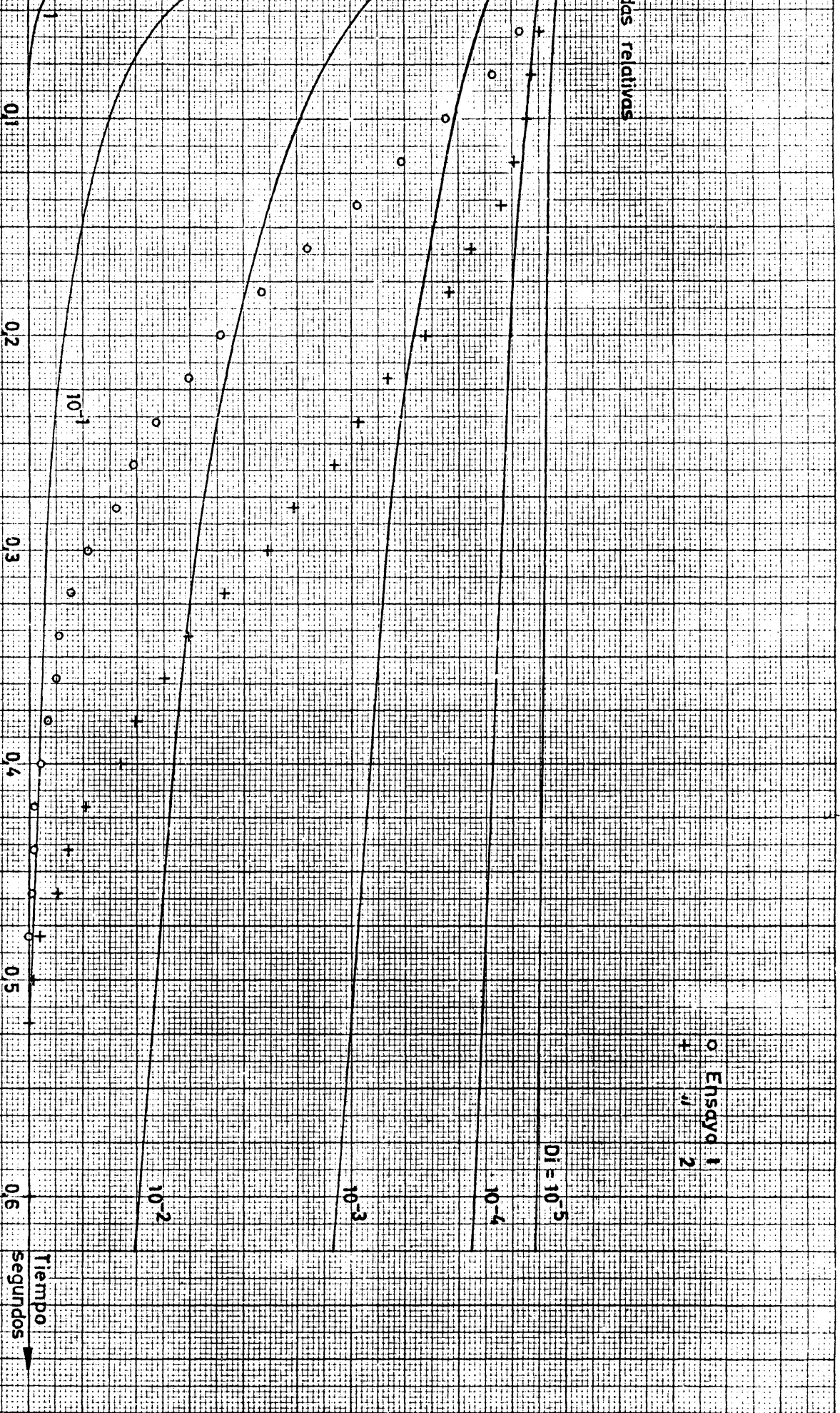


Figura 17

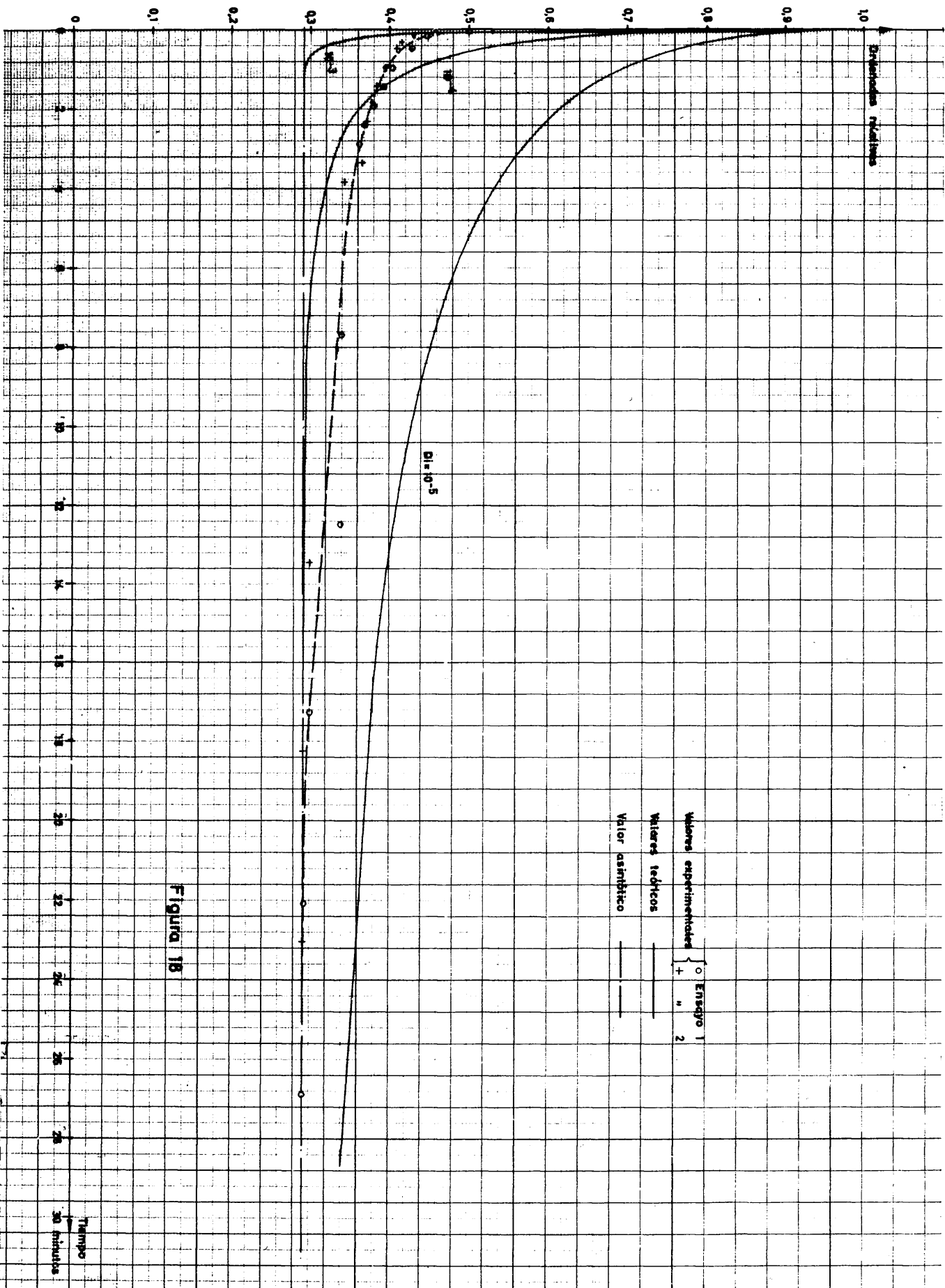


Figura 1B

as relativas

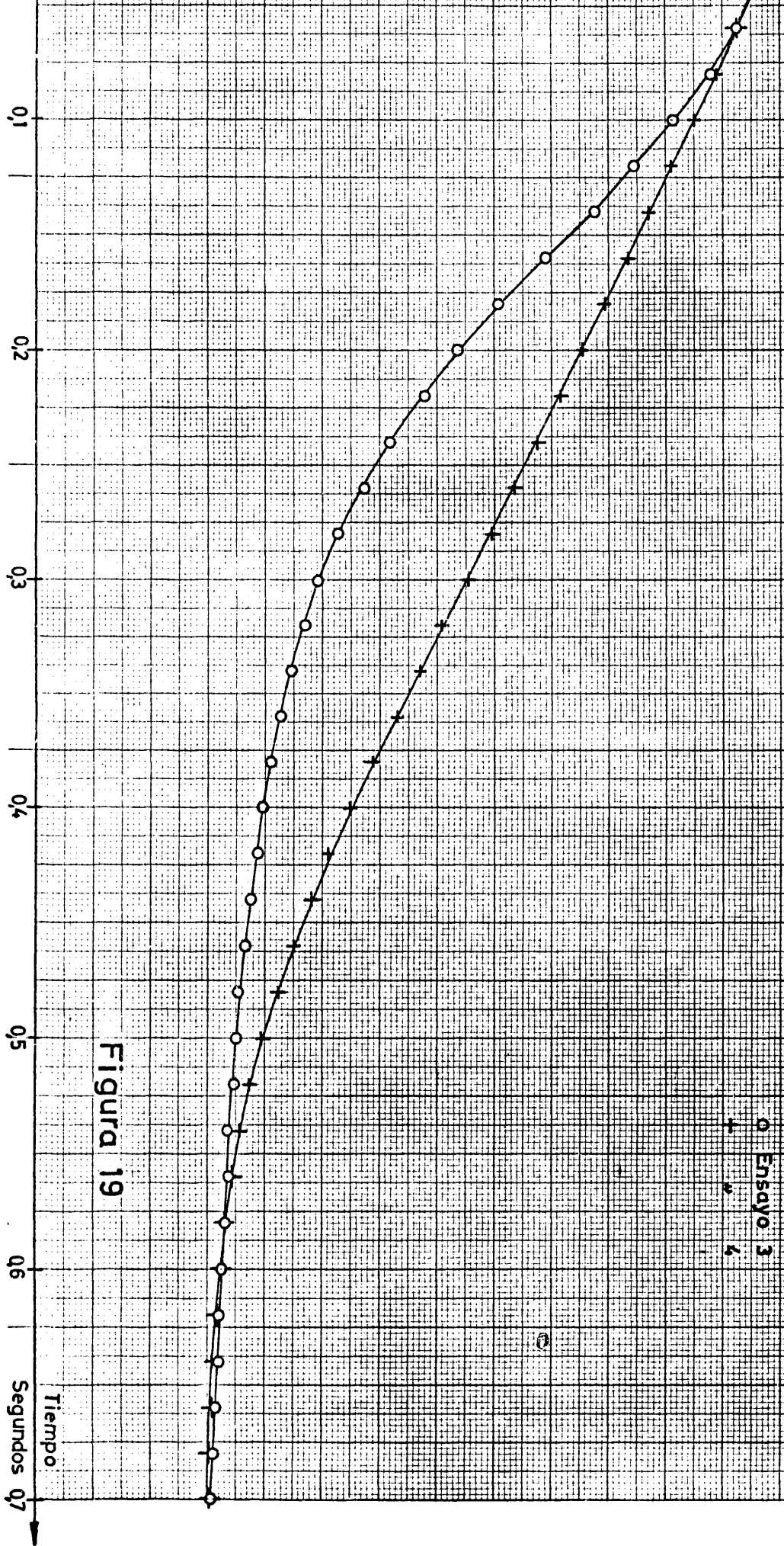


Figura 19

Ensayo 3
Ensayo 4

0

Tiempo
Segundos 0.7

bónica, consiguiéndose una temperatura en el lecho de -52°C . En estas condiciones se realizaron los Ensayos 5 y 6. En ambos ensayos se homogeneizó la mezcla, como se indica en el capítulo IV.2, obteniéndose las curvas de adsorción representadas en la figura 20.

Las condiciones más importantes a las que se verificaron los ensayos, se indican en la tabla XIV.

TABLA XIV

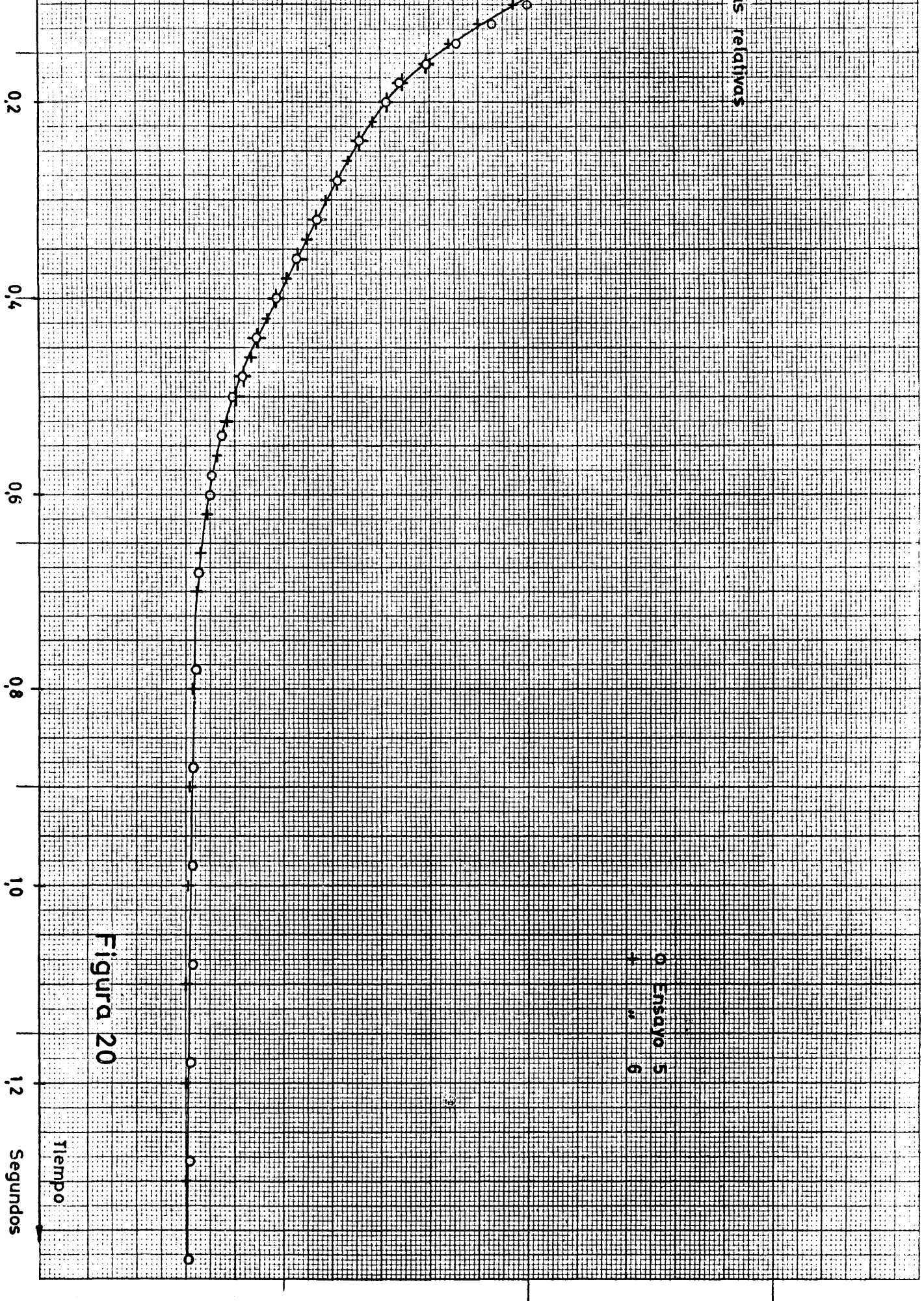
Condiciones a las que se realizan los ensayos

Parámetro	Ensayo No.					
	1	2	3	4	5	6
Temperatura ambiente, $^{\circ}\text{C}$	20	20	20	20	20	20
Temperatura del lecho, $^{\circ}\text{C}$	20	20	2	2	-52	-52
Caudal de gas, g/h	535	649	518	593	458	466
Presión inicial, mm. Hg	713.1	722.4	704.0	708.7	709.9	710.9
Presión atmosférica, mm. Hg	708.1	708.1	702.0	702.0	708.3	708.6
Volumen de etileno añadido, c.c.	90.8	93.9	95.9	97.0	95.8	96.2
Densidad de mezcla, $\text{g/c.c.} \times 10^6$	7.99	8.14	9.60	10.59	8.19	8.36
Viscosidad de mezcla, $\text{pois} \times 10^5$	9.05	9.32	9.03	9.20	8.77	8.81
Masa molecular media	2.46	2.89	2.45	2.67	2.10	2.14

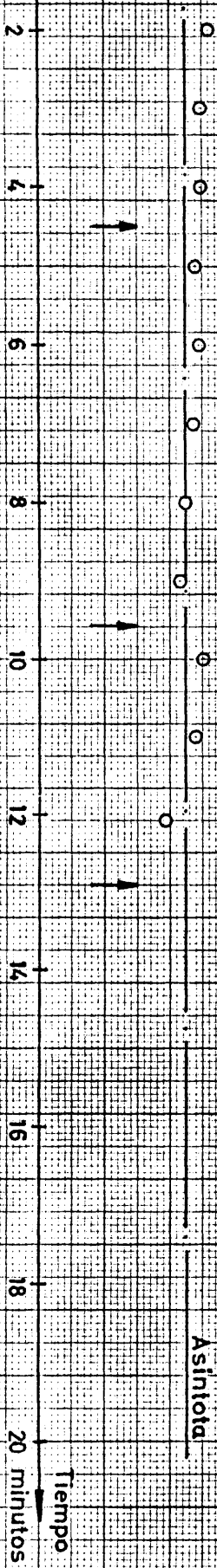
Se ha representado además en la figura 21 el fenómeno lento de adsorción correspondiente al Ensayo 6, para contrastar este comportamiento con el de los Ensayos 1 y 2, también en la zona de adsorción lenta.

Hay que hacer notar que, por utilizar las variaciones de presión para medir la adsorción, la sensibilidad que se obtiene en el registro del fenómeno lento es muy pobre, como ya se discutió en el capítulo III.6.

Aunque la experimentación va dirigida fundamentalmente a analizar el fenómeno rápido, no obstante, se ha creído interesante poner de manifiesto, aunque de forma no muy precisa, lo que ocurre con el fenómeno de adsorción lenta.



as relativas



Compresor en marcha 20 segundos

Asíntota

Figura 21

CAPITULO VI.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

VI.-Discusión de los resultados.

Se trata fundamentalmente en este capítulo de interpretar correctamente los resultados experimentales obtenidos en el capítulo V. Para ello, se plantean primero las ecuaciones generalizadas que gobiernan el fenómeno de adsorción, y luego de simplificarse adecuadamente, se resuelven, para obtener una solución analítica que sea capaz de reproducir el fenómeno.

VI.1.- Planteamiento de las ecuaciones generalizadas.

Se trata de un sistema consistente en un lecho de partículas esféricas muy porosas, de un sólido adsorbente, mantenido en estado fluidizado en el seno de una corriente gaseosa formada por el soluto más un gas inerte. El gas penetra y ocupa los poros de las partículas, adsorbiéndose el soluto sobre las paredes de las mismas.

Las características del sistema son:

Partículas

Radio, cm.	r_o
Porosidad, cm. ³ poros/cm. ³ partícula	α_p
Concentración de adsorbente, mol.adsorbato/cm. ³ sólido ..	n

Gas

Concentración de soluto en el exterior de las partículas, moles soluto/cm. ³	C
Concentración de soluto en el interior de las partículas, moles soluto/cm. ³	c

Lecho

Velocidad del gas, cm./s.	v
Porosidad, cm. ³ gas/cm. ³ lecho	α_1

VI.1.1.- Ecuaciones de balance o cambio de adsorbente..

La ecuación general de balance o cambio de un componente i de una mezcla fluida en circulación, en unidades molares, tiene por expresión,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \cdot \vec{v}) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad (33)$$

en la que:

c_i = concentración molar de i, moles/cm.³

t = tiempo, segundos.

\vec{V} = velocidad de la corriente, cm./s.

\vec{J}_i = densidad de flujo de componente i, moles/cm.² s.

R_i = generación de componente i, moles/cm.³ s.

Si se trata de una mezcla binaria de A y B, en la que la difusión solo se debe a una diferencia de concentraciones (por resultar despreciables los efectos debidos a fuerzas impulsoras, mecánicas, de fuerzas externas, y térmicas) y pueden considerarse constantes la densidad del fluido y las difusividades de los componentes, la ecuación anterior se simplifica a,

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla c_A = D_{AB} \cdot \nabla^2 c_A + R_A \quad (34)$$

Las condiciones de aplicación de la ecuación (34) se dan en nuestro sistema, tanto en el exterior como en el interior de las partículas.

VI.1.2.- Balance de soluto en el interior de las partículas.

Considérese un elemento diferencial de volumen, dV_p , representativo de la partícula, es decir, con $\alpha_p \cdot dV_p$, cm.³ de poros, y $(1 - \alpha_p) dV_p$ cm.³ de sólido. Representemos por D_1 la difusividad del soluto a través del gas que llena los poros. La aplicación de la ecuación (34) al elemento de volumen indicado conduce a:

$$\begin{aligned} (\alpha_p \cdot dV_p) \frac{\partial c}{\partial t} + (\alpha_p \cdot dV_p) \cdot \vec{V}_1 \cdot \nabla c &= (\alpha_p \cdot dV_p) \cdot D_1 \cdot \nabla^2 c + \\ + (\alpha_p \cdot dV_p) \cdot R \end{aligned} \quad (35)$$

Con todos sus términos expresados en moles/s.

Es evidente que la velocidad de circulación del gas en el interior de los poros es prácticamente nula, por tanto,

$$\vec{V}_1 = 0 \quad (36)$$

En cuanto al término generación, puesto que el soluto pasa del gas a las pa redes de los poros, se tendrá:

$$(\alpha_p \cdot dV_p) \cdot R = - (1 - \alpha_p) \cdot dV_p \frac{\partial n}{\partial t} \quad (37)$$

Ahora bien, por tratarse de un fenómeno de adsorción física, la adsorción del soluto sobre las paredes de los poros es muy rápida y puede aceptarse el equilibrio entre el soluto en el seno del gas, con una concentración c , y el adsorbato adsorbido, con una concentración n , es decir, que n y c , estarán relacionadas por la ecuación de equilibrio representativa de la isoterma de adsorción.

Por otra parte, dada la pequeña variación de c durante los experimentos, y que se parte siempre de adsorbente desprovisto prácticamente de adsorbato, parece plausible representar la curva isoterma de adsorción por la ecua ción de una recta de ordenada en el origen nula.

$$(1 - \alpha_p) \cdot n = k \cdot \alpha_p \cdot c$$

o sea,
$$n = \frac{\alpha_p}{1 - \alpha_p} \times k \cdot c \quad (38)$$

así pues, de (37) y (38) se obtiene,

$$(\alpha_p \cdot dV_p) \cdot R = (\alpha_p \cdot dV_p) \cdot k \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (39)$$

teniendo en cuenta (36) y (39), la ecuación de balance (35) se simplifica a,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_1}{1 + k} \nabla^2 c \quad (40)$$

y puesto que dada la forma de las partículas, resulta apropiado en este caso un sistema de coordenadas esféricas, considerando que la concentración de soluto en el interior de los poros solo varía en la dirección radial de las partículas, se tendrá:

$$\nabla^2 c = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \times \frac{\partial c}{\partial r} \quad (41)$$

Finalmente, de (40) y (41), se tendrá,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_1}{1+k} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (42)$$

como expresión final del balance de soluto en el interior de las partículas.

VI.1.3.- Balance de soluto en el exterior de las partículas.

Se considerará también ahora un elemento diferencial de volumen dV_1 representativo del lecho, o sea con $\alpha_1 dV_1$ cm.³ de gas, y $(1 - \alpha_1) \cdot dV_1$ cm.³ de partículas. Si se representa por D_g la difusividad del soluto en el gas que circunda las partículas, aplicando la ecuación (34) se obtendrá:

$$\begin{aligned} (\alpha_1 \cdot dV_1) \frac{\partial c}{\partial t} + (\alpha_1 \cdot dV_1) \vec{v} \cdot \nabla c - (\alpha_1 \cdot dV_1) \nabla^2 c + \\ + (\alpha_1 \cdot dV_1) R \end{aligned} \quad (43)$$

Por tratarse de un lecho fluidizado de partículas, resulta aceptable despreciar los gradientes de concentración de soluto en el gas fluidizante,

$$\begin{aligned} \nabla c &= 0 \\ \nabla^2 c &= 0 \end{aligned} \quad (44)$$

Respecto al término de generación, se comprende que el soluto pasa del gas al interior de las partículas a través de las bocas superficiales de los poros. Sin gran error puede suponerse que la distribución de bocas de poros y sólido en la superficie de las partículas es también la fracción α_p de las primeras y $(1 - \alpha_p)$ del segundo. La superficie geométrica de las partículas por unidad de volumen de las mismas será:

$$S = \frac{4 \pi r_o^2}{\frac{4}{3} \pi r_o^3} = \frac{3}{r_o} \quad (45)$$

Por consiguiente:

Superficie de las bocas de los poros en dV_1 de lecho =

$$= \left[(1 - \alpha_1) d V_1 \right] \alpha_p \frac{3}{r_o} \quad (46)$$

y,

$$\begin{aligned} (\alpha_1 d V_1) R &= - \left[(1 - \alpha_1) d V_1 \right] \frac{3 \alpha_p}{r_o} J_o = \\ &= - (1 - \alpha_1) d V_1 \frac{3 \alpha_p}{r_o} D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \end{aligned} \quad (47)$$

puesto que la fracción de sólido en la superficie de las partículas retiene soluto adsorbido en equilibrio con el contenido en el gas circundante y no supondrá eliminación del mismo a su través.

Teniendo en cuenta (45) y (47), la ecuación (43) podrá expresarse así:

$$\frac{d C}{d t} = - \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1} \times \frac{3 \alpha_p}{r_o} D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad (48)$$

puesto que al depender C solo de t, su derivada será total.

Ahora bien puesto que el lecho en su conjunto contiene W gramos de partículas, con una densidad aparente ρ_p , y un volumen de gas V = (volumen del lecho) (α_1) cm.³, es evidente que prácticamente,

$$\frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1} = \frac{W / \rho_p}{V} \quad (49)$$

pues el volumen de gas en los poros de las partículas es despreciable frente al total. Sustituyendo el valor de la relación (49) en (48), se tiene finalmente,

$$\frac{d c}{d t} = - \frac{3 W \alpha_p D_1}{V \rho_p r_o} \times \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad (50)$$

VI.1.4.- Condiciones límites.

En la superficie exterior de las partículas debe cumplirse la condición de que todo el soluto que llega a la misma procedente del gas debe difundirse al interior de las partículas. Por consiguiente, refiriéndonos a

1 cm.³ de partículas adsorbentes:

$$k_g \cdot S \left(\frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} C - \alpha_p \cdot c \right) = S \cdot \alpha_p D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (51)$$

$$k_g \left(\frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} C - \alpha_p \cdot c \right) = \alpha_p \cdot D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0}$$

representando por k_g el coeficiente de transferencia de materia desde el seno del gas a la superficie de las partículas, expresado en moles/ / (cm.²) (moles/cm.³). s.

Por otro lado, tratándose de un lecho fluidizado, en que pueden considerarse propiedades uniformes en toda su extensión, dada la gran movilidad de las partículas, las condiciones iniciales serán:

$$\left. \begin{array}{l} c = c_0 \\ C = C_0 \end{array} \right\} \quad \text{para } t = 0 \quad (52)$$

VI.1.5.- Resumen.

De toda la discusión anterior, se ha llegado al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_1}{1 + k} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \times \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (42)$$

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{3 W \alpha_p D_1}{V \rho_p r_0} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (50)$$

$$k_g \left[\frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} C - \alpha_p \cdot c \right] = \alpha_p \cdot D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (51)$$

$$c = c_0; \quad C = C_0; \quad \text{para } t = 0 \quad (52)$$

VI.2.- Resolución de las ecuaciones simplificadas.

Para su resolución, que se detalla en el Apéndice IX.6, se ha seguido el método recomendado por Edeskuty,⁵⁴ utilizando la transformación de Laplace.⁹⁷

Por integración de la ecuación (42) y determinación de sus constantes de integración mediante las ecuaciones (50), (51), y (52), se llega a:

$$c(r,t) = c_o + \frac{\frac{\alpha_1}{\alpha_p(1-\alpha_1)} C_o - c_o}{1 + \varepsilon} + \frac{2 \cdot r_o}{r} \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p(1-\alpha_1)} C_o - c_o \right] \times$$

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\gamma_n \frac{r}{r_o}\right) e^{-\frac{\gamma_n^2}{\beta r_o^2} t}}{(2\delta+1)\gamma_n \cos \gamma_n + [\delta \gamma_n^2 - 3\varepsilon + 2(\delta-1)] \sin \gamma_n} \quad (53)$$

en la que, según se explica en el Apéndice IX.6,

$$\varepsilon = D_1 \cdot \beta ; \quad \beta = \frac{1+k}{D_1} ; \quad \delta = \frac{D_1}{k_g \cdot r_o} \quad (54)$$

siendo $\gamma = r_o \sqrt{-\beta s}$, en donde s es el parámetro de transformación.

Los valores de γ_n son las soluciones sucesivas de,

$$\frac{\tan \gamma}{\gamma} = \frac{\delta \gamma^2 - 3\varepsilon}{(\delta-1) \gamma^2 - 3\varepsilon} \quad (55)$$

A partir de la ecuación (53), se calcula $\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=r_o}$ y ya resulta po-

sible la integración de la ecuación (50), teniendo en cuenta la condición límite (52). Se llega finalmente a:

$$\frac{\frac{\alpha_l}{\alpha_p(1-\alpha_l)} C - c_o}{\frac{\alpha_l}{\alpha_p(1-\alpha_l)} C_o - c_o} = Y = \frac{1}{1+\varepsilon} + 6\varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \sin \gamma_n) e^{-\frac{\gamma_n^2}{\beta r_o^2} t}}{\gamma_n^2 \{ (2\delta+1)\gamma_n \cos \gamma_n + [\delta \gamma_n^2 - 3\varepsilon + 2(\delta-1)] \sin \gamma_n \}} \quad (56)$$

Como se ha dicho anteriormente, el coeficiente de compresibilidad de la mezcla gaseosa no varía apenas desde el comienzo hasta el final de la adsorción, y además su valor es prácticamente la unidad. Por tanto, las concentraciones de soluto en la mezcla gaseosa son proporcionales a las presiones parciales del mismo. Ahora bien, ya que el hidrógeno es un gas inerte en el sistema, y su presión parcial es constante, las variaciones de la presión parcial del etileno en la mezcla gaseosa serán iguales a las variaciones de la presión total del sistema. Esta es la variable que se mide en la práctica, de modo que la función Y adimensional, expuesta en (56), viene dada por:

$$Y = \frac{p - p_o}{P - p_o} \quad (57)$$

VI.3.- Programa de cálculo.

Observando la ecuación (56), se aprecia inmediatamente que es prácticamente imposible el obtener valores precisos de la función Y realizando los cálculos manualmente, o con la ayuda de calculadores de sobremesa, a menos de emplear un tiempo ingente en esta labor.

Por ello se ha confeccionado un programa de cálculo numérico, escrito en lenguaje universal FORTRAN II, y adaptado a la máquina calculadora Univac UCT. La lista del programa aparece como Apéndice IX.7, y se ha resuelto un caso experimental tanto manualmente como con la máquina calculadora, obteniéndose resultados coincidentes, lo que demuestra que el programa se halla depurado.

A continuación se detallan las normas generales que presidieron la confección del programa:

En primer lugar, el programa requiere como únicos datos de entrada, los parámetros característicos de,

- a/ El lecho. Peso de adsorbente y porosidad del lecho.
- b/ El adsorbente. Radio medio de las partículas, densidad aparente, y porosidad de las mismas.
- c/ La instalación. Volumen de gas, gasto másico, temperatura, presión y concentración del gas inerte (hidrógeno en este caso).
- d/ La mezcla gaseosa. Densidad, viscosidad y masa molecular media.
Un parámetro Ω , necesario para calcular el coeficiente de difusión de la mezcla gaseosa.
- e/ La isoterma de adsorción. Pendiente en el origen.

Después calcula el programa una serie de parámetros intermedios, que son fundamentalmente,

- 1/ El coeficiente de difusión de la mezcla gaseosa exterior a las partículas. Para ello se hace uso de la expresión⁷⁵ :

$$D_v = 0.001858 T^{3/2} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} \frac{1}{p \sigma^2 \Omega} \quad (58)$$

En esta expresión, T representa la temperatura en grados Kelvin, M las masa moleculares de los componentes 1 y 2 de la mezcla, p la presión absoluta en atmósferas, σ es la constante de interacción de la teoría del potencial de Lennard-Jones, y Ω es la integral de colisiones.

El parámetro σ se calcula de una sola vez y permanece constante, por lo que se incluye en la constante de la ecuación.

2/ El coeficiente de transferencia de materia k_g , definido en las ecuaciones (10), (11) y (12). Para ello calcula primero el programa el valor del número de Reynolds modificado, Re_M , y según sea el valor de éste, aplica una u otra de las ecuaciones pertinentes para obtener el valor de k_g .

3/ Todos los parámetros auxiliares de cálculo referidos en el Apéndice IX.6 para la resolución de las ecuaciones fundamentales.

Una vez hecho esto, el programa resuelve la ecuación transcendente (A46), hallando los sucesivos valores de γ_n . Para ello, se emplea un método de aproximaciones sucesivas que se describe a continuación (véase la figura 22):

La primera solución γ_1 , se encuentra comprendida entre $\frac{\pi}{2}$ y $\frac{3\pi}{2}$; se eligen dos valores de γ : γ_m y γ_{m-1} arbitrarios, que, estando comprendidos en este intervalo, incluyan a la solución γ_1 . Esto se comprueba hallando la diferencia de las funciones η y κ , definidas por las ecuaciones (A47). Estas diferencias, Δ_m y Δ_{m-1} respectivamente, deben ser de signo contrario.

Una vez obtenidos estos valores, se obtiene un valor de γ_{m+1} , interpolando según la ecuación:

$$\gamma_{m+1} = \gamma_m + (\gamma_m - \gamma_{m-1}) \frac{\Delta_m}{\Delta_{m-1} - \Delta_m} \quad (59)$$

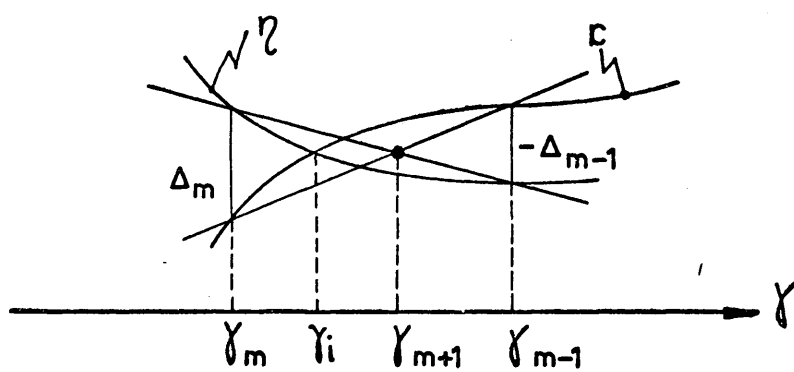


Figura 22

Se vuelve a calcular un nuevo valor de Δ_{m+1} , y según sea éste positivo o negativo, se le compara con el calculado anteriormente, Δ_m ó Δ_{m-1} ; cuyo valor sea de signo opuesto. Se vuelve a hacer uso de la fórmula de interpolación (59), hasta que dos valores sucesivos de γ_{m+1} difieran en valor relativo en menos de 10^{-6} . Entonces se acepta como solución γ_1 , el último valor obtenido para γ_{m+1} , el cual tendrá al menos 6 cifras significativas.

A continuación se investiga la solución siguiente γ_2 , dando un incremento π a los valores iniciales arbitrarios γ_m y γ_{m-1} , que se utilizaron para hallar la solución γ_1 , y se procede en todo de la misma forma que se acaba de describir.

El proceso se continúa hasta obtener suficiente número de soluciones γ_n , de modo que despreciando el resto de ellas en el sumatorio de la ecuación (56), el error cometido sea inferior a un valor predeterminado. El criterio seguido ha sido el aceptar como significativa toda solución γ_n que dé un valor del coeficiente de la ecuación (56),

$$6 \varepsilon \frac{\gamma_n \cos \gamma_n - \sin \gamma_n}{\gamma_n^2 \left\{ (2\delta + 1) \gamma_n \cos \gamma_n + [\delta \gamma_n^2 - 3\varepsilon + 2(\delta - 1)] \sin \gamma_n \right\}}$$

inferior a 0.0001.

Almacenadas todas las soluciones significativas, se calculan los valores de los términos del sumatorio, evaluando la exponencial de la ecuación (56) para un intervalo de tiempo de 0.001 segundos. Se obtienen los valores de la función en 10 de estos intervalos, y si al final de ellos, o sea en una centésima de segundo, el valor de la función Y difiere del valor asintótico $\frac{1}{1 + \varepsilon}$ en más de 0.01, se continúa el cálculo, tomando ahora 10 intervalos de 0.01 segundos cada uno. Se repite de nuevo este esquema de cálculo, tomando luego intervalos de 0.1 segundos, ... etc., hasta que el valor de la función Y difiera del valor asintótico en menos de 0.01. En ese momento, se considera que el sistema ha alcanzado el estado estacionario, y se da por terminado el cálculo.

VI.4.- Obtención de los coeficientes de difusión interna.

Para cada ensayo realizado cuyas condiciones se detallan en el capítulo V.2, se introducen en el programa de cálculo los datos específicos del ensayo y aquellos datos generales que se especifican en el capítulo VI.4, deducidos en los diversos capítulos de este trabajo. Se supone un valor del coeficiente de difusión interna D_1 , y el programa de cálculo da como resultado la función Y de la ecuación (56).

Representada esta función frente al tiempo para diversos valores de D_1 , se obtiene una familia de curvas, reproduciéndose en las figuras 12 y 18 las correspondientes a las condiciones del Ensayo 1.

Comparando los valores calculados con los experimentales, se desprende que el fenómeno que se ha calificado de lento, viene a representar una difusión gas-sólido con un coeficiente de difusión comprendido entre 10^{-5} y 10^{-4} cm.²/s. Ahora bien, cuando en la figura 17 se comparan las trazas correspondientes a la función teórica para tiempos cortos, con los valores experimentales, se observa una discrepancia total, ya que el fenómeno rápido experimental alcanza unos valores asintóticos para tiempos del orden de 0.5 segundos, en cuyo período las curvas correspondientes a $D_1 = 10^{-5}$ y 10^{-4} cm.²/s., muestran una adsorción prácticamente despreciable.

La interpretación de esta discrepancia es la siguiente: el fenómeno de adsorción registrado en el Ensayo 1 presenta por un lado una adsorción física, muy rápida, que se completa en un tiempo del orden de 0.5 segundos, y que asimilamos al llamado en esta investigación "fenómeno rápido". Al mismo tiempo, comienza a producirse un fenómeno de adsorción química, que coexiste con el anterior, y que es mucho más lento, tardándose del orden de 20 minutos en alcanzar un estado de equilibrio. Este fenómeno se asimila al denominado en la investigación "fenómeno lento".

No será por tanto posible describir ambos fenómenos con un solo parámetro, máxime cuando en el caso de la adsorción física, el mecanismo de difusión gas-sólido es el que hay que considerar fundamentalmente, mientras que en la adsorción química, la resistencia mayor del proceso reside en el propio fenómeno de adsorción, que requiere una energía de

activación considerable.

En apoyo de esta teoría, se ha representado el fenómeno lento del Ensayo 6 realizado a -52°C en la figura 21. Si se compara con la figura 18, se observa que, mientras a 20°C el fenómeno lento o de adsorción química representa un 20 % de la adsorción total, a -52°C solo representa un 5 %, lo que indica que a medida que disminuye la temperatura la adsorción química va perdiendo importancia.

Debido a que el sistema experimental montado está preparado para registrar fenómenos rápidos, ya que se basa en medidas de presión, no se han podido obtener datos experimentales de garantía para estudiar el fenómeno de adsorción química. Esto se aprecia por la dispersión de los puntos experimentales de las figuras 18 y 21, dispersión que por cierto representa variaciones de presión del orden del milímetro de mercurio, que pueden producirse por cambios de la temperatura ambiente, temperatura del lecho, y/o presión atmosférica.

Así pues, en este trabajo solo puede evaluarse la importancia relativa de la adsorción química con respecto al proceso global, y los tiempos totales necesarios para alcanzar el equilibrio, que oscilan entre 20 minutos para el Ensayo 1 y 10 minutos para el Ensayo 6.

Por consiguiente, se limitará la discusión subsiguiente al fenómeno rápido, o de adsorción física, pudiéndose resaltar varios hechos.

En primer lugar se observa que la curva teórica que predice la obtención de un estado estacionario en un tiempo de alrededor de 0.5 segundos, corresponde a un coeficiente de difusión del orden de $0.1 \text{ cm.}^2/\text{s}$. Esta curva en cambio predice unas pendientes en el origen mucho más acusadas que las obtenidas experimentalmente. La explicación de esta discrepancia es sencilla:

Las curvas teóricas se obtienen suponiendo que la mezcla de hidrógeno-etileno es de composición uniforme antes de comenzar la adsorción y que, en el tiempo cero, cada partícula se halla rodeada de dicha mezcla uniforme. En las primeras fracciones de segundo, se obtiene una adsorción muy rápida,

que luego va decreciendo en velocidad, a medida que se empobrece el gas. La realidad es que las partículas se encuentran en el tiempo cero rodeadas de hidrógeno o de una mezcla de hidrógeno-etileno correspondiente al estado de equilibrio del ensayo anterior. Esta circunstancia es inevitable, porque como se ha indicado en el capítulo IV.3, hay que mantener el etileno añadido al sistema separado del lecho hasta que el compresor se pone en marcha. Al ponerse en marcha el compresor, el gas que circula por el lecho en las primeras fracciones de tiempo está muy diluido y por tanto la adsorción es muy lenta, originando curvas de pequeña pendiente en el origen.

Como no hay posibilidad física de reproducir la condición supuesta de que en el tiempo cero todo el etileno añadido al sistema se encuentra homogéneamente repartido en el gas, se ha renunciado a obtener curvas que se adapten a las curvas teóricas desde el origen.

Por tanto hay que fijarse preferentemente en el tiempo que tarda el sistema en alcanzar la situación de equilibrio.

En efecto, se observa que en los Ensayos 1 y 2, el tiempo que se tarda en alcanzar la situación de equilibrio es prácticamente el mismo: 0.48 segundos para el Ensayo 1 y 0.52 segundos para el Ensayo 2, a pesar de que ambos ensayos se llevaron a cabo de forma distinta, como se explicó en el capítulo V.2.: en el Ensayo 1 no se homogeneizó la mezcla antes de poner en marcha el compresor, y en el Ensayo 2 sí. Por ello la concentración del gas que pasa por el lecho en los momentos iniciales del Ensayo 1 es mayor que la correspondiente del Ensayo 2, y la adsorción es más rápida en el primer caso. No obstante, a pesar de este hecho y de que por tanto las curvas experimentales son tan distintas en los momentos iniciales, los tiempos transcurridos hasta alcanzar el estado estacionario son prácticamente iguales.

La figura 19 muestra este mismo fenómeno, por haberse realizado los Ensayos 3 y 4 de igual forma que los 1 y 2. También en este caso se obtienen tiempos para alcanzar el equilibrio que son: 0.74 segundos para el Ensayo 3 y 0.70 segundos para el Ensayo 4. Valores como se ve muy similares.

Finalmente en la figura 20 se muestra la gran reproductividad de los resul-

tados correspondientes a los Ensayos 5 y 6. Ambos se llevaron a cabo de la misma forma, es decir homogeneizando la mezcla gaseosa antes de poner en marcha el compresor. Los tiempos a los que se alcanza el estado estacionario en este caso son: 1.78 segundos para el Ensayo 5, y 1.30 segundos para el Ensayo 6. Esta mayor discrepancia de tiempos se justifica por producirse una aproximación muy lenta al equilibrio, lo que entraña una apreciable dificultad en la interpretación de las curvas experimentales.

Debido a todas estas circunstancias se adoptó como criterio para deducir el coeficiente de difusión correspondiente a cada curva experimental, el identificar aquella curva teórica que condujese a la situación de equilibrio en el mismo tiempo que la curva experimental.

Conviene precisar qué se entiende por tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en una curva teórica. En realidad estas curvas se aproximan indefenidas a un valor asintótico (el equilibrio) sin llegar a alcanzarlo nunca. Es necesario por tanto adoptar un criterio para definir esta situación de equilibrio. El criterio adoptado fué el siguiente:

Al analizar las curvas experimentales, se puede apreciar sobre el papel del registro diferencias en las trazas de aproximadamente 0.5 mm. Diferencias menores no son significativas, debido a la vibración que produce el compresor y que se manifiesta en la figura 15. La amplitud de las trazas obtenidas, oscila de unos ensayos a otros, por lo que se toma un valor nominal para las mismas de 100 mm. Por tanto diferencias relativas en las cotas de $0.5/100 = 5 \times 10^{-3}$ no son significativas. Como las curvas teóricas están normalizadas en su amplitud al valor 1, es evidente que cuando los valores de la función analítica Y, difieren en menos de 0.005, se supondrán iguales, o dicho de otro modo, que cuando el valor de la función Y difiera del valor asintótico en menos de 0.005, se considera que ha alcanzado la situación de equilibrio.

Los valores asintóticos de las funciones analíticas son muy sencillos de obtener; corresponden en cada caso al valor $\frac{1}{1 + \epsilon}$, según se desprende de la ecuación (49). El valor de ϵ es uno de los parámetros que calcula el programa del computador.

Resumiendo, el procedimiento operativo para obtener los coeficientes de difusión es pues, hallar una serie de curvas analíticas para un mismo ensayo; calcular el valor asintótico de todas ellas; y finalmente hallar los tiempos para los cuales la función se acerca a la asintota en menos de 0.005. Se dispondrá así de una serie de valores de D_1 y tiempos para alcanzar el equilibrio, entre los que se interpola el tiempo que tarda la función experimental para alcanzar dicho estado.

La figura 23 muestra los valores obtenidos para los Ensayos 1 y 2, los cuales tienen una función analítica análoga, y desde luego el mismo valor asintótico. Al interpolar los tiempos de equilibrio deducidos, resultan para D_1 los valores 0.105 y 0.095 cm^2/s . respectivamente, o sea un valor medio de 0.10 cm^2/s .

Operando de la misma forma para los otros ensayos obtenemos los valores siguientes: para los Ensayos 3 y 4, 0.115 y 0.110 cm^2/s . respectivamente, es decir un valor medio de 0.11 cm^2/s .; para los Ensayos 5 y 6, 0.145 y 0.195 cm^2/s . respectivamente, con un valor medio de 0.17 cm^2/s .

A fin de comprobar el efecto que produce en el valor absoluto de D_1 un cambio de criterio en la fijación del tiempo de equilibrio, se han repetido todos los cálculos anteriores suponiendo que equilibrio signifique el que la función analítica se acerque al valor asintótico menos de 0.001. En estas condiciones, y haciendo una construcción similar a la de la figura 23, se obtienen los siguientes valores: valor medio de los Ensayos 1 y 2, 0.15 cm^2/s ., y valor medio de los Ensayos 3 y 4, 0.18 cm^2/s .

Mientras que si se hubiera aceptado como criterio la diferencia 0.01, los valores obtenidos para D_1 hubieran sido: 0.08 cm^2/s para los Ensayos 1 y 2; 0.09 cm^2/s para los Ensayos 3 y 4; 0.11 cm^2/s . para los Ensayos 5 y 6.

De lo anteriormente expuesto se desprende que las cifras dadas para los coeficientes de difusión, según el criterio primero, vienen afectadas de un error de $\pm 0.05 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Las consideraciones sugieren los valores obtenidos. En primer lugar, se trata de coeficientes de difusión muy elevados, superiores a los encontrados hasta ahora por los diferentes autores. Así, ya se ha mencionado que Testin⁶⁰ ob-

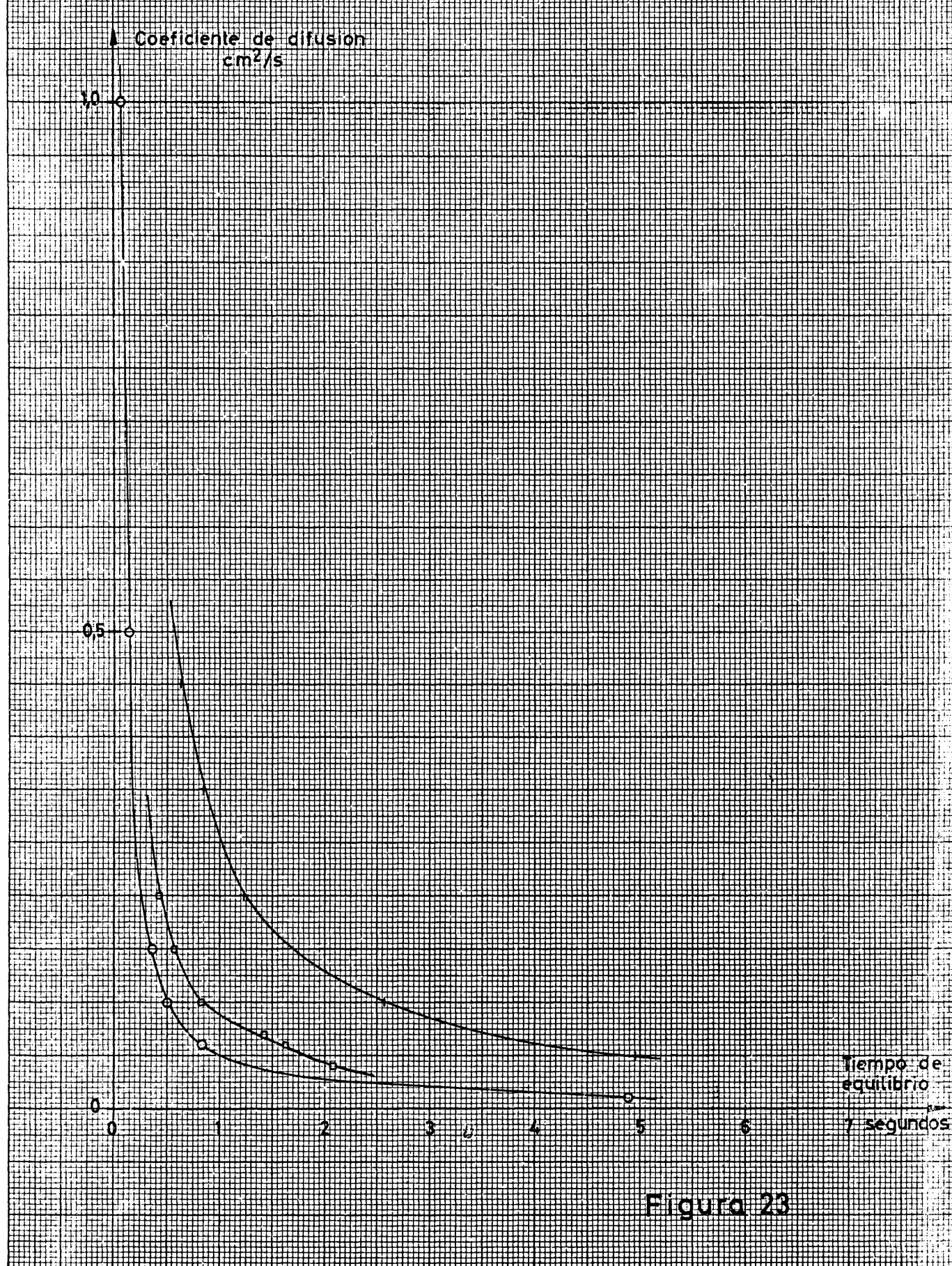


Figura 23

tiene valores de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s.}$, Carman⁵⁷ y Alexeyeva⁵⁸ de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s.}$, y Smith⁶² de $0.04 \text{ cm}^2/\text{s.}$ En el capítulo II.3.3., ya se menciona que los tres primeros autores realizan medidas con gas estacionario, o a muy pequeña velocidad, y por tanto los valores de su coeficiente de difusión engloban los efectos de la resistencia externa a las partículas; de ahí los valores tan bajos del mismo.

Por otra parte, en los trabajos de Smith se opera con un lecho fijo de esferas adsorbentes, en el que sí se tiene en cuenta la resistencia exterior a las partículas; de donde se desprende el valor elevado de los coeficientes de difusión con respecto a los autores anteriores. Ahora bien, los datos experimentales que recoge Smith, son las curvas de ruptura de los lechos fijos empleados; estas curvas tardan en obtenerse del orden de minutos desde que comienza la adsorción, y por tanto engloban tanto la adsorción física como la química, cuando coexisten.

En nuestro caso, ya se ha visto como es impropio tratar de interpretar ambos fenómenos de adsorción mediante un solo mecanismo, la difusión en el interior de los poros, y al lograr separar ambos, se asigna a la adsorción física un coeficiente que lógicamente es superior al de Smith, pero suficientemente próximo a éste, porque también se demuestra que la adsorción física representa un 80-90% de la adsorción total en nuestro caso.

La otra consideración importante es que si se compara el valor de los coeficientes de difusión obtenidos experimentalmente, con los calculados teóricamente para la difusión de un gas en los poros de un sólido, nos encontramos con lo siguiente:

El coeficiente de difusión gaseosa en los poros de un sólido, viene dado⁶⁸ por:

$$D = \frac{4 r}{3} \sqrt{\frac{2 R T}{\pi M}} \quad (60)$$

Para 20°C y etilneo, la expresión anterior conduce a $D = 0.015 \text{ cm}^2/\text{s.}$, valor que es un orden de magnitud inferior a los valores experimentales.

Por lo tanto, en la difusión del etileno por los poros de la gel de sílice,

debe intervenir otro mecanismo más rápido, aparte de la difusión gaseosa. Este otro mecanismo es sin duda^{62,68} la difusión superficial de las moléculas adsorbidas, como ya se ha indicado en el capítulo II.3.3., mediante la expresión (13), la cual se justifica suponiendo que ambos mecanismos, la difusión del soluto en el gas del interior del poro y la difusión superficial del adsorbato adsorbido, son paralelos e independientes, pudiéndose expresar por sendas ecuaciones de Fick generalizadas:

$$\text{Difusión gaseosa:} \quad D \nabla^2 c = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (61)$$

$$\text{Difusión superficial:} \quad D_s \nabla^2 n = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (62)$$

Si recordamos ahora la expresión (38) y la introducimos en la (62), queda:

$$D_s k \frac{\alpha_p}{1-\alpha_p} \nabla^2 c = k \frac{\alpha_p}{1-\alpha_p} \frac{\partial c}{\partial t}; \text{ o sea } D_s k \nabla^2 c = k \frac{\partial c}{\partial t} \quad (63)$$

Si sumamos ahora las (61) y (63), por tratarse de fenómenos paralelos, la ecuación resultante nos expresará el fenómeno global:

$$(D + kD_s) \nabla^2 c = (1+k) \frac{\partial c}{\partial t} \quad (64)$$

Si comparamos la expresión (64) con la (42), obtendremos inmediatamente la ecuación (13) que queda así justificada.

De cuanto antecede se desprende que el fenómeno de difusión superficial del adsorbato, predomina sobre el de difusión en el seno del gas en la relación de 10:1.

Apoyándonos en los valores experimentales obtenidos para D_i y en los valores calculados según (52) para D , teniendo en cuenta los valores de k dados en el capítulo V.1.3., se obtienen los valores correspondientes de los D_s mediante la expresión (13)

La tabla XV recoge los valores obtenidos:

TABLA XV

Valores de los coeficientes de difusión

Temperatura		D cm ² /s	D ₁ cm ² /s	D _s × 10 ³ cm ² /s
t °C	1/T, °K ⁻¹			
20	0.003415	0.0150	0.10	1.83
2	0.00364	0.0145	0.11	1.00
-52	0.00453	0.0130	0.17	0.19

También en la bibliografía existen discrepancias respecto a los valores obtenidos para D_s, y así, Barrer⁶⁹ obtiene para el N₂ adsorbido sobre esferas de vidrio "Vycor" a 20 °C el valor D_s = 1.53 × 10⁻³ cm²/s., mientras que Smith,⁶² para el mismo vidrio "Vycor" da un valor de D_s a -196 °C de 2.2 × 10⁻⁵ cm²/s.

Ahora bien, se suele admitir para este coeficiente de difusión D_s, que varía con la temperatura según una ecuación tipo Arrhenius:

$$D_s = D_o e^{-\frac{E}{RT}} \quad (65)$$

Utilizando para E, el valor 1600 cal/mol × °K, obtenido por Barrer y ya utilizado por Smith en sus cálculos, se obtiene el valor de D_s a 20 °C, a partir del valor a -196 °C. Resulta este valor ser: 4.98 × 10⁻² cm²/s., es decir más de un orden de magnitud diferente al dado por Barrer para el mismo adsorbente, el mismo gas y a la misma temperatura.

El valor obtenido en esta investigación a 20 °C, o sea 1.83 × 10⁻³ cm²/s., compara bien con los dados por Barrer para el metano: 1.24 × 10⁻³, y etano: 0.26 × 10⁻³ cm²/s, ambos a 20 °C.

Finalmente, haciendo uso de la expresión (65), se obtiene en nuestro caso, según se aprecia en la figura 24 una correlación bastante buena para D_s, según

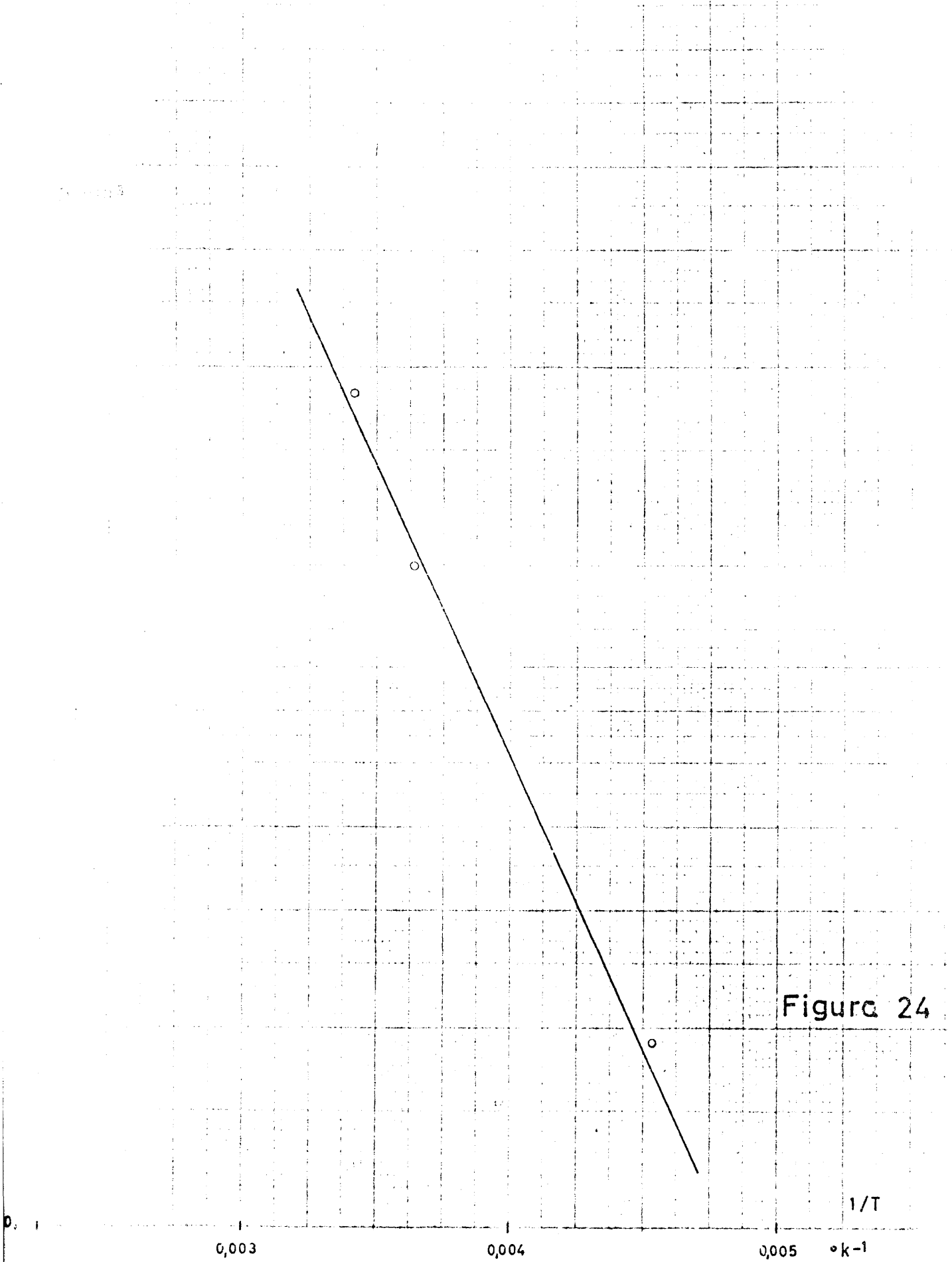


Figura 24

la cual, el calor de adsorción E de la difusión superficial, que domina el proceso de difusión en los poros, es de 2780 cal/mol.

En la misma fuente bibliográfica anterior, Barrer obtiene un valor de 1500 cal/mol para el metano, y 3200 cal/mol para el etano, valores que concuerdan bien con el obtenido por nosotros.

CAPITULO VII.- CONCLUSIONES

VII.- Conclusiones.

De los resultados de esta investigación se puede concluir:

- 1.- La adsorción del etileno mediante gel de sílice se desarrolla a la temperatura ambiente, fundamentalmente por un mecanismo de adsorción física, y solo una pequeña fracción de la adsorción total, del orden del 10 al 20 % dependiendo de la temperatura, se desarrolla por un mecanismo de adsorción química.
- 2.- Ambos tipos de adsorción coexisten para cada temperatura, variando la importancia relativa de ambos al variar ésta. Naturalmente, al disminuir la temperatura, disminuye la participación de la adsorción química en el proceso total.
- 3.- En la presente investigación se han podido distinguir perfectamente ambos mecanismos, pudiéndose estudiar la adsorción física propiamente dicha, sin quedar enmascarada por la adsorción química.
- 4.- Se han obtenido los coeficientes de difusión gas-sólido, que han resultado ser de $0.10 \text{ cm}^2/\text{s.}$ para la temperatura de 20°C ; $0.11 \text{ cm}^2/\text{s.}$ para 2°C y $0.17 \text{ cm}^2/\text{s.}$ para -52°C .

Estos valores son superiores a los encontrados en la bibliografía, obtenidos por otros autores, justificándose en el texto las diferencias encontradas.
- 5.- Estos coeficientes de difusión representan en realidad dos fenómenos simultáneos y paralelos: la difusión del gas en los poros del adsorbente, y la difusión superficial de las partículas adsorbidas. No se pueden por tanto considerar como representación de un fenómeno único, y los intentos que se realicen para obtener con ellos calores de adsorción, no darán resultados correctos.
- 6.- Se ha demostrado que la difusión superficial de las moléculas adsorbidas es el fenómeno dominante de los dos que coexisten, representando la difusión en los poros alrededor de un 10 % del total.

7.- La difusión superficial está caracterizada por un coeficiente de difusión, cuyos valores son: $1.83 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s.}$, para la temperatura de 20°C , $1.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s.}$, para 2°C , y $0.19 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s.}$ para -52°C .

Estos valores coinciden en orden de magnitud con los obtenidos por Barrer.

8.- A pesar de los valores pequeños de este coeficiente, sin influencia en la difusión del gas en el sólido es muy importante, ya que la concentración del gas adsorbido, representada por el coeficiente de equilibrio k , es muy elevada.

9.- Con los valores del coeficiente superficial, se calcula una energía de activación para este proceso de 2780 cal./mol. , cifra que coincide bien con las dadas por Barrer para adsorción de otros hidrocarburos.

CAPITULO VIII.- RECOMENDACIONES

VIII.- Recomendaciones.

En el curso de esta investigación han surgido muchas cuestiones que requieren un ulterior tratamiento. Las más importantes se citan a continuación:

- 1.- Es necesario desarrollar más el sistema de medida de variaciones de concentración a base de termistores, consiguiendo un sistema de control de caudal de gas más estable, y una estabilización de temperatura superior a $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.
- 2.- En la obtención de la gel de sílice, se recomienda estudiar los factores que intervienen en el secado, aclarando su influencia sobre las características de la gel obtenida.
- 3.- Puesto a punto el método de medida de concentración a base de termistores, se debería estudiar con precisión el fenómeno de "adsorción lenta", que en esta Memoria se ha asimilado a la adsorción química, decidiendo su participación global de la adsorción, y cómo varía ésta en función de los parámetros del proceso en general, y de la temperatura en particular.

Estudiado a fondo este fenómeno, se introduciría en las ecuaciones generalizadas una ecuación cinética, cuya expresión general será:⁹⁸

$$\frac{1 - \alpha_p}{\alpha_p} \frac{\partial n}{\partial t} = K (c - c^*) \quad (66)$$

Siendo K una constante cinética de dimensiones s^{-1} , y el asterisco re presenta el valor de la concentración del soluto en los poros, en equilibrio con la concentración de adsorbato en el adsorbente. Estos valores vienen dados por la ecuación (38).

Al resolver las ecuaciones generalizadas, teniendo en cuenta la (66) y conocido el valor de D_i , se podrá evaluar con los datos experimentales la velocidad de la adsorción propiamente dicha, es decir se podrán encontrar valores para la constante cinética K de la ecuación (66).

- 4.- Con estos valores y los del coeficiente de difusión, se pueden predecir las características de la curva de ruptura de un lecho fijo, y compararlas con las obtenidas experimentalmente.

- 5.- Sería interesante repetir los ensayos del presente trabajo, pero empleando metano en vez de etileno, que es el otro componente importante de los gases industriales que se manejan en la obtención de etileno.
- 6.- Con los valores de los coeficientes de difusión individuales para el etileno y metano en hidrógeno, sería interesante deducir consecuencias ~~so-~~bre la adsorción simultánea de ambos gases, cuando estos se encuentran en proporciones similares a las que se dan en los gases industriales.
- 7.- Finalmente se deben probar otros adsorbentes quizás más adecuados desde el punto de vista industrial. En particular: carbones activos y tamices moleculares.

CAPITULO IX.- APENDICES

Determinación del volumen óptimo de la instalación experimental.

Se encuentra en la bibliografía un trabajo de Lewis⁹⁶ en el que para una gel de sílice comercial tipo Davidson, se obtienen las isothermas de adsorción a varias temperaturas. Los datos de este trabajo aparecen en la figura IX.1.1 para dos temperaturas.

Para calcular el volumen óptimo del sistema, se supone que éste está inicialmente lleno de hidrógeno en las condiciones ambiente de 25 °C y 710 mm. de Hg de presión, y por tanto en el punto 0 de la isoterma. Recibe entonces una adición de etileno que hace elevar la presión total del sistema, para luego producirse la adsorción de parte del etileno añadido, quedando el sistema en unas condiciones de equilibrio determinadas.

Por razones prácticas se supone que el etileno se adiciona en cantidad de 100 c.c. en las condiciones ambiente, ya que una cantidad de este orden de magnitud es susceptible de ser medida con buretas de gases sin excesiva cantidad de mercurio.

La variación de concentración y/o presión del sistema que tiene lugar desde el comienzo hasta el final de la adsorción dependerá del volumen total de la instalación y de la cantidad total de adsorbente, que se toma como parámetros en el estudio que sigue.

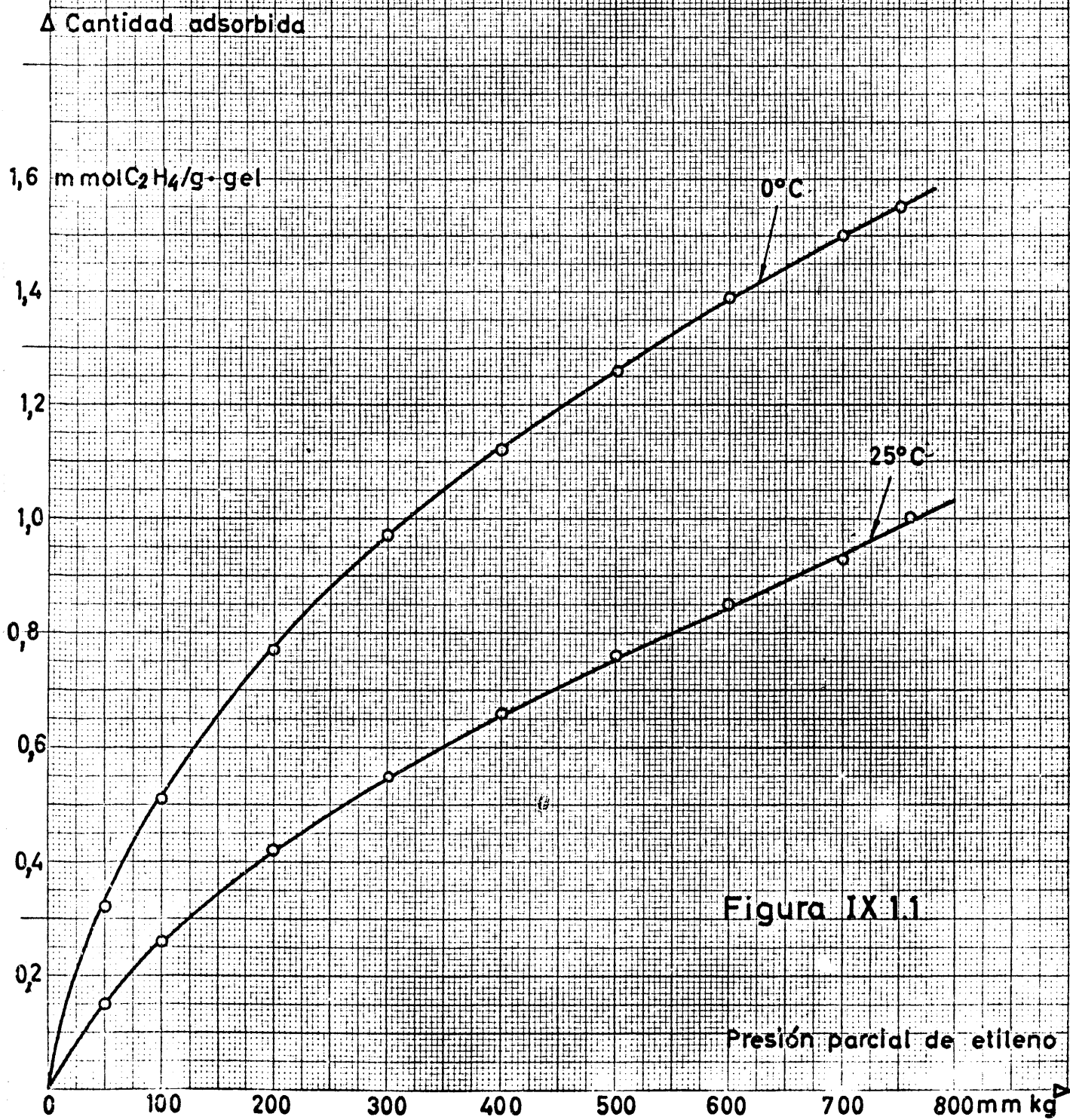
Para el volumen de la instalación se toman los valores: 2,3,4,6 y 10 litros.
Para la cantidad de adsorbente: 100, 200, 300, 400 y 500 g.

Los cálculos para un punto se realizan como sigue:

Se elige un primer par de valores de los parámetros, v.g.:

Volumen de la instalación :	2 litros
Cantidad de adsorbente :	100 g.
Temperatura :	25 °C

Después de los primeros cálculos se vió que el punto representativo de las condiciones finales de equilibrio estaba muy próximo al origen, de modo que la ecuación de la isoterma de adsorción puede sustituirse por una ecuación



lineal: $n = k \times p$. El valor de k se deduce de la figura IX.1.1 para la isoterma a 25°C , y vale: $k = 3.0 \times 10^{-4}$ moles etileno/mm Hg para los 100 g. de adsorbente considerados.

Con estos datos se tiene:

Condiciones iniciales:

$$\begin{aligned}\text{Volumen de H}_2 &= 2.0 \text{ l.} \\ \text{Presión total} &= 710 \text{ mm. Hg.} \\ \text{Temperatura} &= 25^{\circ}\text{C} \\ \text{Número de moles de H}_2 &= \frac{2}{26.2} = 0.0764\end{aligned}$$

Condiciones intermedias:

$$\text{Cantidad de etileno añadido} = 100 \text{ c.c.} \sim 3.82 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Presión parcial de etileno antes de comenzar la adsorción:

$$p_1 = 3.82 \times 10^{-3} \frac{0.082 \times 298}{2.0} 760 = 35.5 \text{ mm. Hg.}$$

Concentración de etileno antes de comenzar la adsorción:

$$C_1 = \frac{3.82 \times 10^{-3}}{3.82 \times 10^{-3} + 0.0764} \times 100 = 4.76 \%$$

$$\text{Presión total antes de comenzar la adsorción; } P_1 = 745.5 \text{ mm. Hg.}$$

Condiciones finales:

Al finalizar la adsorción habrá N moles de etileno presentes en la mezcla gaseosa, y N' moles adsorbidas, de modo que se cumplen las ecuaciones,

$$N + N' = 3.82 \times 10^{-3} \quad (\text{balance global de etileno})$$

$$n = N' = 3 \times 10^{-4} p \quad (\text{Isoterma de adsorción})$$

$$p = N \frac{0.082 \times 298}{2.0} 760 \quad (\text{Presión parcial del etileno})$$

cuya resolución es elemental y da:

$$N = 1.008 \times 10^{-3} ; N' = 2.812 \times 10^{-3} ; p = 9.36 \text{ mm. Hg.}$$

Presión total final: $P = 719,4$ mm. Hg

$$\text{Concentración final de etileno: } C = \frac{N}{N + 0.0764} \times 100 = 1,3 \%$$

Por tanto desarrollado el proceso, supone una disminución de la presión de la mezcla de: $P_1 - P = 26.1$ mm. de Hg que corresponde a una variación de concentración de: $C_1 - C = 3.46 \%$ en volumen.

Todos estos cálculos se repiten para todas las combinaciones de parámetros supuestas. Los resultados finales se resumen en la tabla IX.1.

TABLA IX.1

Variaciones de concentración y presión

Volumen Instal. 1.	Peso de adsorbente, g.									
	100		200		300		400		500	
	$P_1 - P$ mm.Hg	$C_1 - C$ %	$P_1 - P$ mm.Hg	$C_1 - C$ %	$P_1 - P$ mm.Hg	$C_1 - C$ %	$P_1 - P$ mm.Hg	$C_1 - C$ %	$P_1 - P$ mm.Hg	$C_1 - C$ %
2	26.1	3.46	30.1	4.01	31.7	4.23	32.6	4.35	33.1	4.43
3	15.3	2.08	18.6	2.53	20.0	2.72	20.8	2.84	21.3	2.91
4	10.3	1.41	13.1	1.78	14.3	1.96	15.0	2.06	15.5	2.13
6	5.7	0.78	7.7	1.06	8.7	1.20	9.3	1.29	9.7	1.35
10	2.5	0.35	3.7	0.52	4.3	0.62	4.9	0.68	5.2	0.73

Apéndice IX.2.- Medida de variaciones de concentración en fenómenos lentos.

Como se dice en el capítulo III.6.1, se trata de obtener las variaciones de concentración de la mezcla hidrógeno-etileno a lo largo del tiempo, cuando éste es de decenas de minutos.

También se menciona allí que la sensibilidad del método debe ser grande, ya que desde el comienzo al final de la adsorción, la variación de concentración es solo del orden del 3 % en moles.

Uno de los elementos que proporciona en la actualidad mayor sensibilidad para la medida de pequeñas variaciones de concentración, son los termistores. Son éstos resistencias a base de semiconductores muy sensibles a la temperatura.⁹⁷

Para medir concentraciones se hace que los termistores "vean" la mezcla gaseosa cuya conductividad se va a medir; se pasa una determinada corriente por el termistor, con lo que éste disipa al gas una determinada potencia, y en el régimen estacionario alcanza una temperatura fija, o sea una resistencia fija. Al variar la composición del gas, varían sus propiedades de disipación de calor, sobre todo por variar de conductividad térmica, alcanzando el termistor con la nueva mezcla otras condiciones estacionarias de temperatura, y por tanto de resistencia.

Midiendo las variaciones de esta resistencia en un puente de Wheatstone, se tiene una correlación concentración-resistencia, que resuelve el problema.

Lo que ocurre es que la disipación de calor del termistor, no solo varía al cambiar la composición del gas, sino que influyen en ella:

- a) la temperatura ambiente y sus variaciones,
- b) la presión y el caudal del gas,
- c) la variación de tensión de alimentación del termistor,

introduciendo errores en las medidas.

Por todo ello se inició una investigación que pusiera de manifiesto el orden de magnitud de estos errores, y por tanto la reproducibilidad de los resultados.

dos experimentales.

IX.2.1.- Termistores empleados.

Se eligieron como más adecuados los termistores tipo P-15 de la firma Standard, cuyas características son las siguientes:

Temperatura máxima	180 °C
Potencia máxima	20 mW
Constante de tiempo	1.0 s.
Resistencia a 20 °C	$10^5 \Omega$

La variación de la resistencia con la temperatura viene dada por la figura IX.2.1. La característica quizás más importante del termistor es la función tensión eléctrica-intensidad de corriente. Esta función hubo que obtenerla experimentalmente, ya que varía según sea la atmósfera en la que se realice la medida.

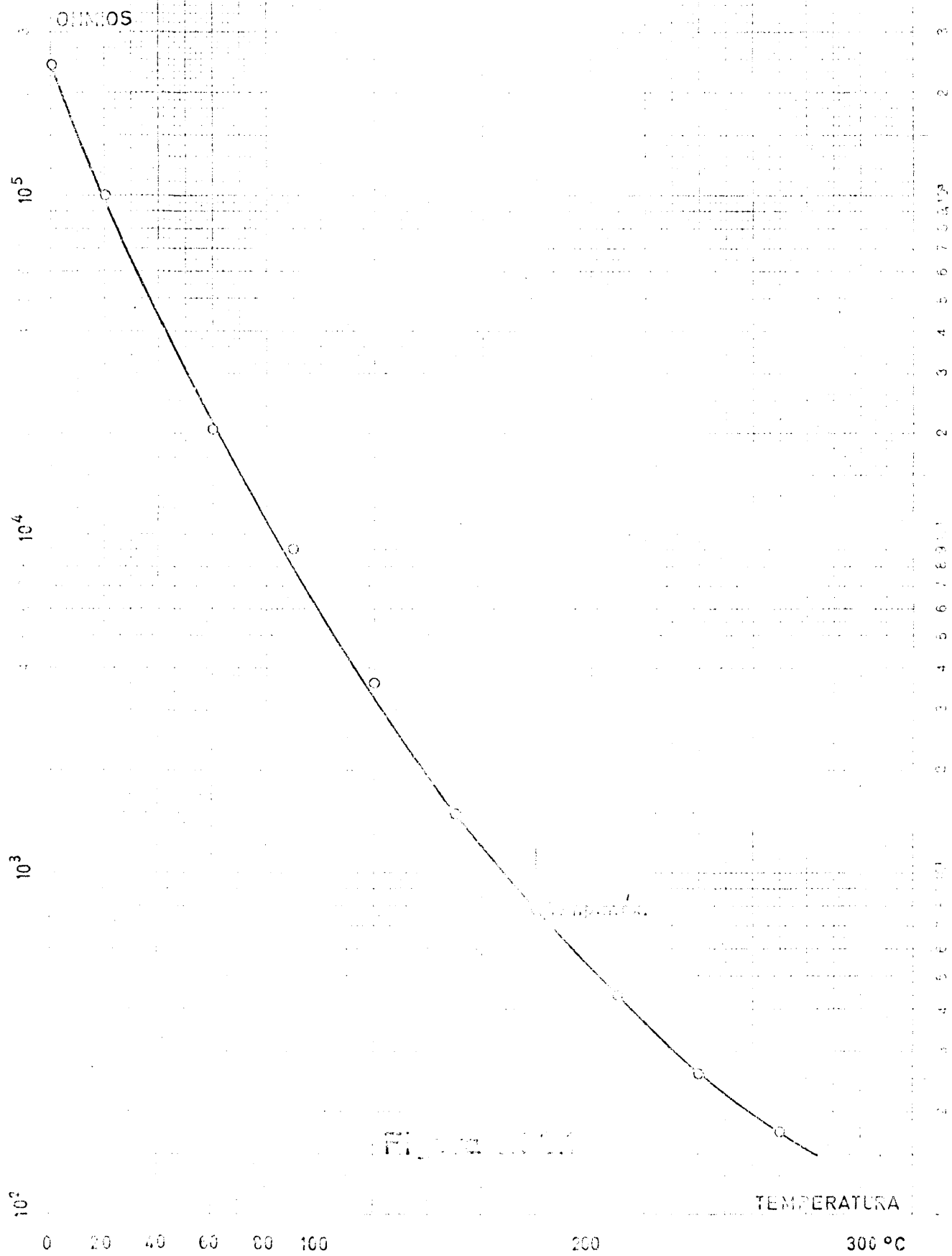
La figura IX.2.2 muestra estas curvas características para los 2 termistores seleccionados. Los puntos experimentales fueron obtenidos en atmósfera de hidrógeno puro y etileno puro respectivamente, estando el gas estacionario.

De esta figura se desprende la similitud del comportamiento de los dos termistores empleados, que es condición necesaria para el funcionamiento correcto del puente.

A partir de la figura IX.2.2, se pueden calcular los parámetros principales de funcionamiento del puente de Wheatstone; son estos: la tensión de alimentación, las intensidades que pasan por cada una de las ramas del puente, y las resistencias de carga.

IX.2.2.- Puente de Wheatstone.

Con los datos anteriores se proyectó un puente de Wheatstone; al analizar su comportamiento, se llegó a la conclusión que la impedancia del aparato de cero del puente debía ser superior a $10^6 \Omega$, si se querían aplicar correctamente las ecuaciones del mismo. Se adquirió un aparato de cero de



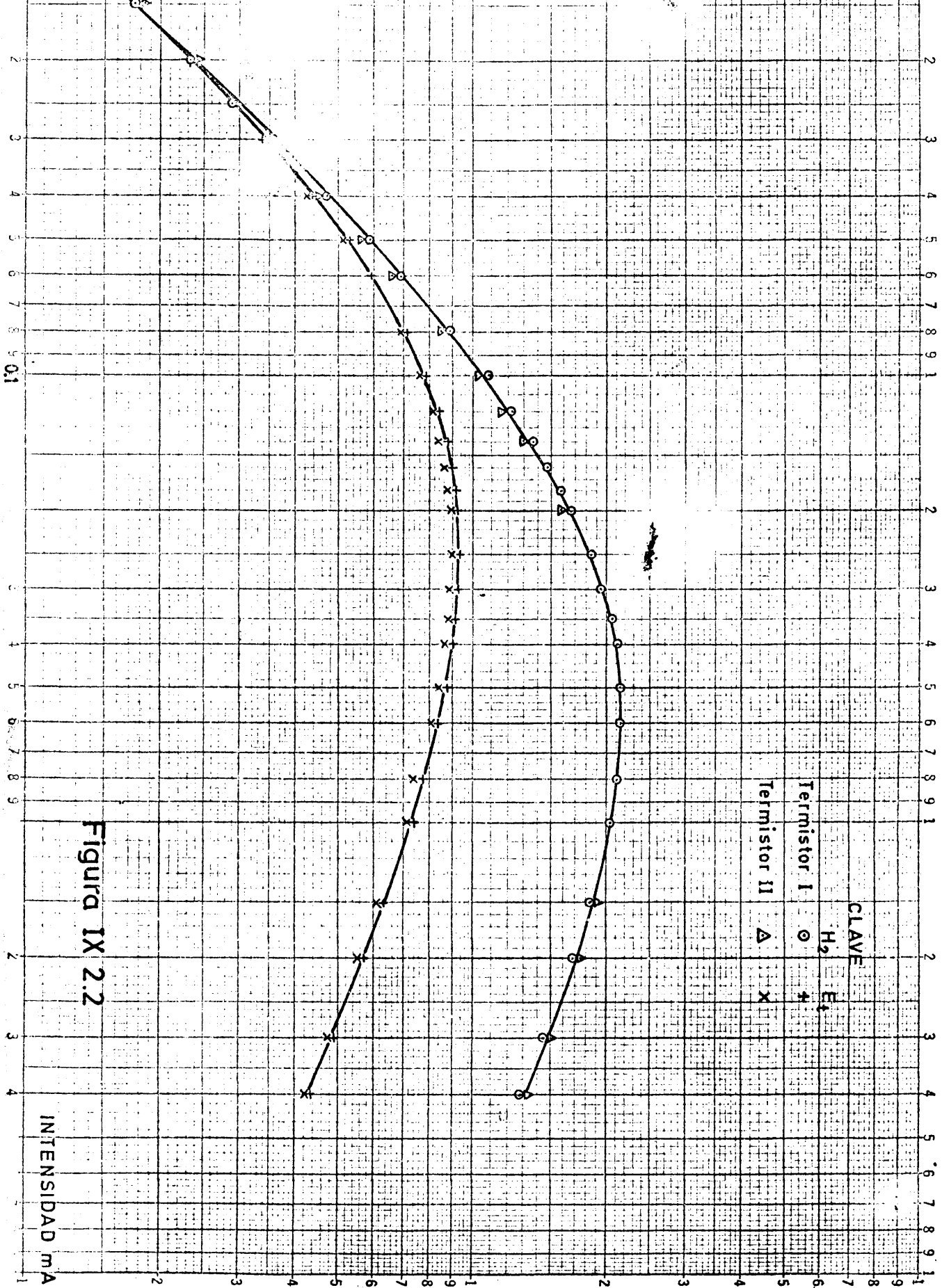


Figura IX 2.2

estas características, el cual puede determinar tensiones mínimas de $\pm 2 \mu V$, con lo que la precisión lograda en el cero es muy grande.

Al mismo tiempo, este instrumento incorpora un potenciómetro que puede llegar a medir desviaciones del puente desde 0,5 hasta 500 V. en 4 intervalos, dando en todos los casos una respuesta de 5 cifras significativas.

Se construyó un puente de medida, que aparece en la figura IX.2.3, en la que T-1 y T-2 son los termistores, que se encuentran conectados al panel desde el lugar donde están montados. Las resistencias de carga R-1 y R-2 están formadas por 3 décadas, pudiendo dar cualquier valor de resistencia entre 1-100 K Ω . La resistencia R-3 es una resistencia adicional para conseguir el cero del puente al comienzo de la operación; está formada por dos décadas que proporcionan valores de la resistencia comprendidos entre 1-10 K Ω . Tanto ésta como las anteriores resistencias, están formadas por elementos de carbón de calidad 1 %. La resistencia R-4 en cambio es una resistencia de precisión de 1 K Ω , de tipo arrollado (Helipot) pudiendo variar continuamente su valor mediante un cursor.

El conmutador C-1, inserta las resistencias R-3 y R-4 en serie, bien en una u otra rama del puente, según se desee.

El amperímetro A mide la corriente que pasa por una u otra de las ramas del puente, lo cual se realiza mediante el conmutador C-2, que en la posición 0 deja el amperímetro fuera de servicio, cortocircuitando ambas conexiones del aparato a cada una de las ramas del puente..

IX.2.3.- Medidas realizadas.

Se montó a continuación una instalación experimental que consistió en un baño termostático en el que se alojaban las celdas de conductividad con sus termistores. Cada celda estaba provista de una toma que la conectaba a un manómetro de mercurio para medir la presión de la misma; disponía además de las correspondientes válvulas de aguja para regular el caudal de gas, el cual se medía con caudalímetros del tipo de película jabonosa.

En la instalación descrita se obtuvo una primera curva de sensibilidad del sistema a las variaciones de composición de la mezcla gaseosa. Para ello,

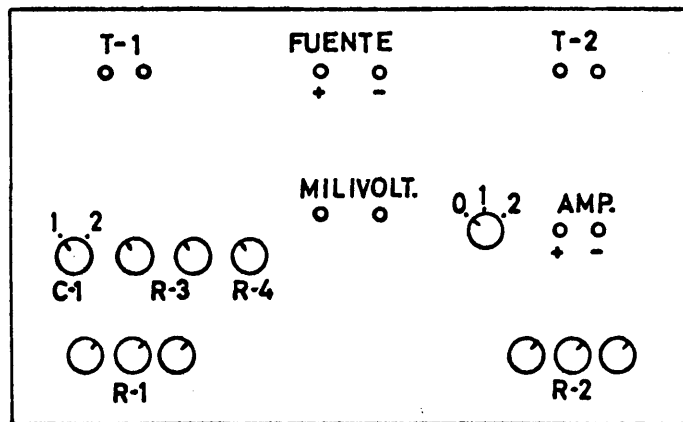
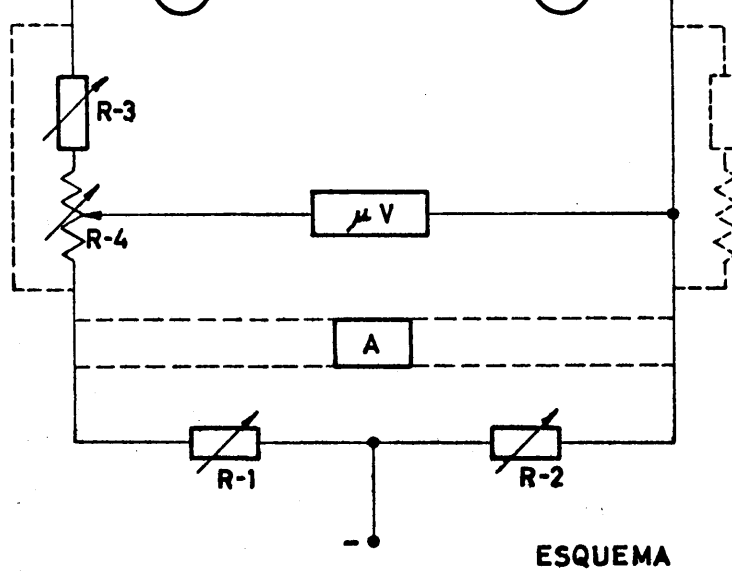


Figura IX 2.3

se hizo que uno de los termistores "viere" la mezcla de gases, mientras el otro se mantenía en una atmósfera constante de hidrógeno. Las medidas se realizaron con los gases estacionarios en las ampollas donde se sitúan los termistores. Los resultados aparecen en la figura IX.2.4, en la que se representan en abscisas los tantos por ciento de etileno en las mezclas gaseosas empleadas, y en ordenadas el desequilibrio del puente en voltios.

En esta figura se observa en primer lugar que el desequilibrio del puente no es una función lineal de la concentración, como se suele suponer en muchos casos; ahora bien, para pequeñas variaciones de concentración, la curva experimental puede aproximarse a una recta, debido a la curvatura pequeña de la misma.

Por otra parte, la sensibilidad media del conjunto es del orden de 163 mV. para una variación de la concentración del 1 %. Esta sensibilidad es mucho mayor para soluciones diluidas de etileno en hidrógeno.

A continuación se realizaron una serie de ensayos, manteniendo en circulación los gases por las ampollas de los termistores.

El primero de ellos fué un ensayo de repetibilidad para obtener la dispersión de la lectura del puente con una mezcla gaseosa constante. Se realizaron 20 ensayos, manteniendo en todos ellos un caudal de gas en las ampollas de 10.0 ± 0.2 c.c./min., y una presión estática del gas, constante e igual a 100 ± 1 mm. de Hg de sobrepresión sobre la atmósfera. La temperatura de los termistores se mantuvo constantemente a 20.0 ± 0.1 °C, y el puente se alimentó con una fuente de tensión constante a 26.5 Voltios, siendo la estabilidad de esta tensión del orden de ± 0.002 Voltios.

En estas condiciones se equilibró el puente, pasando H₂, por los dos termistores; luego se pasó por uno de ellos una mezcla de hidrógeno-etileno procedente de una bala, en la que el etileno se encuentra en la proporción del 5,5 %. El puente se desequilibraba, obteniéndose 3 lecturas en voltios de este desequilibrio, a lo largo de aproximadamente una hora que duraba el ensayo. Después se volvía a pasar hidrógeno por los dos termistores para observar si se reproducía el cero inicial.

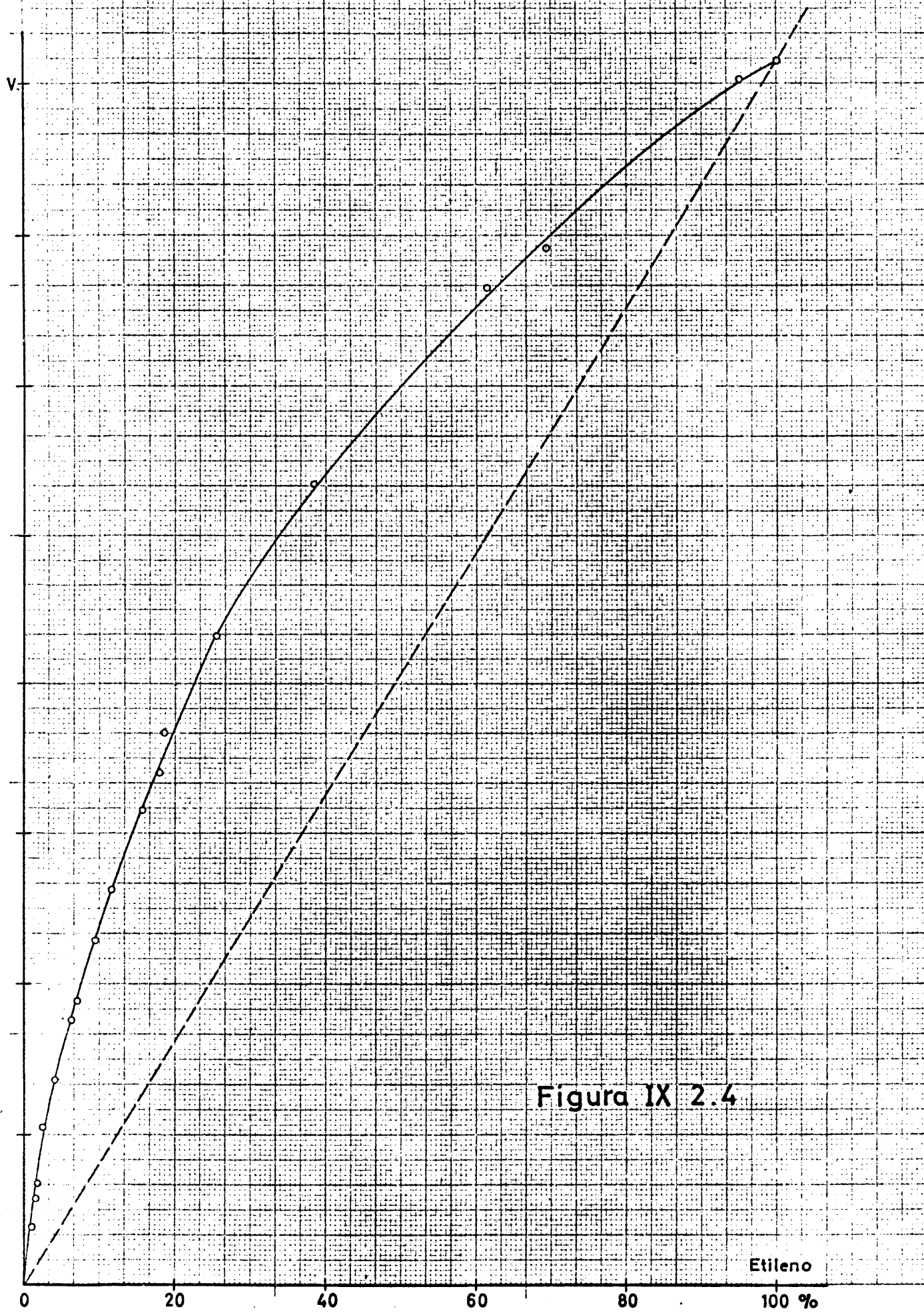


Figura IX 2.4

Etileno

El valor medio del desequilibrio del puente fué de 5.47 Voltios, con una desviación standard , de 0.15 Voltios.

Esta desviación representa aproximadamente un 3 %, y se podría disminuir considerablemente si el control de la temperatura de los termistores fuese mejor que $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, como se ha dicho antes. En nuestra opinión, este es el parámetro que más influye en los errores del desequilibrio del puente.

Se estudió después la influencia que tienen las variaciones de los caudales de gas en el desequilibrio del puente, para lo cual se mantenían unas condiciones iniciales iguales a las del ensayo anterior para equilibrar el puente. Luego uno de los caudales de gas se variaba en un $\pm 50\%$, observándose la variación del desequilibrio del puente; estas variaciones eran del orden de los 50 mV, por lo que dado el valor de anterior, no son muy significativas. No obstante, los valores obtenidos indican que un aumento o disminución del 1 % en el caudal de hidrógeno hace aumentar o disminuir respectivamente el desequilibrio del puente en aproximadamente 3 mV. Si la variación del 1 % es del caudal de la mezcla, el desequilibrio del puente varía en aproximadamente 1.5 mV. pero en sentido contrario al caso anterior.

La influencia de la presión estática es todavía más pequeña, suponiendo una variación de aproximadamente ± 0.5 mV. por cada cambio del 1 % en la presión de las celdas de conductividad.

Todo ello nos afirma una vez más, que el parámetro cuya constancia se debe vigilar es sobre todo la temperatura de las celdas donde van alojados los termistores.

Apéndice IX.3.- Obtención de la gel de sílice.

IX.3.1.- Precipitación de gel de sílice.

La instalación para la precipitación de la gel de sílice, es esencialmente la descrita por Hermana.⁷⁰ Se introdujeron algunos cambios importantes, sobre todo en el vaso de precipitación, como se apreciará en la descripción del equipo.

IX.3.1.1.- Reactivos utilizados.

Los reactivos utilizados fueron:

a) Silicato sódico.

Producto químicamente puro en el que se ha determinado por análisis gravimétrico el contenido en Si y por fotometría de llama el contenido en Na. Expresados estos elementos en forma de SiO_2 y Na_2O , sus porcentajes en peso fueron: $\text{SiO}_2 = 25.8 \%$; $\text{Na}_2\text{O} = 7.6 \%$ siendo el resto agua.

La relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es dato característico del silicato sódico; en nuestro caso, ésta vale 3.4. Está demostrado⁸⁰ que para valores de esta relación comprendidos entre 1.58 y 3.86, el tiempo de gelificación es independiente de este parámetro. Se disponía por tanto de un silicato rico en sílice que daría un gel abundante, con tiempos de gelificación cortos.

La densidad de silicato fué 39.8°Bé , es decir $1,378 \text{ g/c.c.}$ Se ha obtenido también una curva termogravimétrica de la pérdida de agua del silicato al someterlo hasta temperaturas de 1000°C . La curva aparece en la figura IX.3.1 y corresponde a una muestra desecada previamente a 110°C hasta peso constante. En la curva se aprecian unos trazos verticales que corresponden a las temperaturas de la muestra, mientras que el trazo continuo representa el peso de la misma, que es proporcional al valor de la ordenada. Las temperaturas están tomadas a intervalos de 10 minutos. En la desecación previa la pérdida de peso fué del 58.8% . La termogravimetría indicó que el producto comienza a perder peso a 170°C aproximadamente y termina de perderlo a 500°C aproximadamente; la pérdida de peso es continua, sin formación de ningún compuesto intermedio, y representa en total un 15.2% sobre la muestra seca.

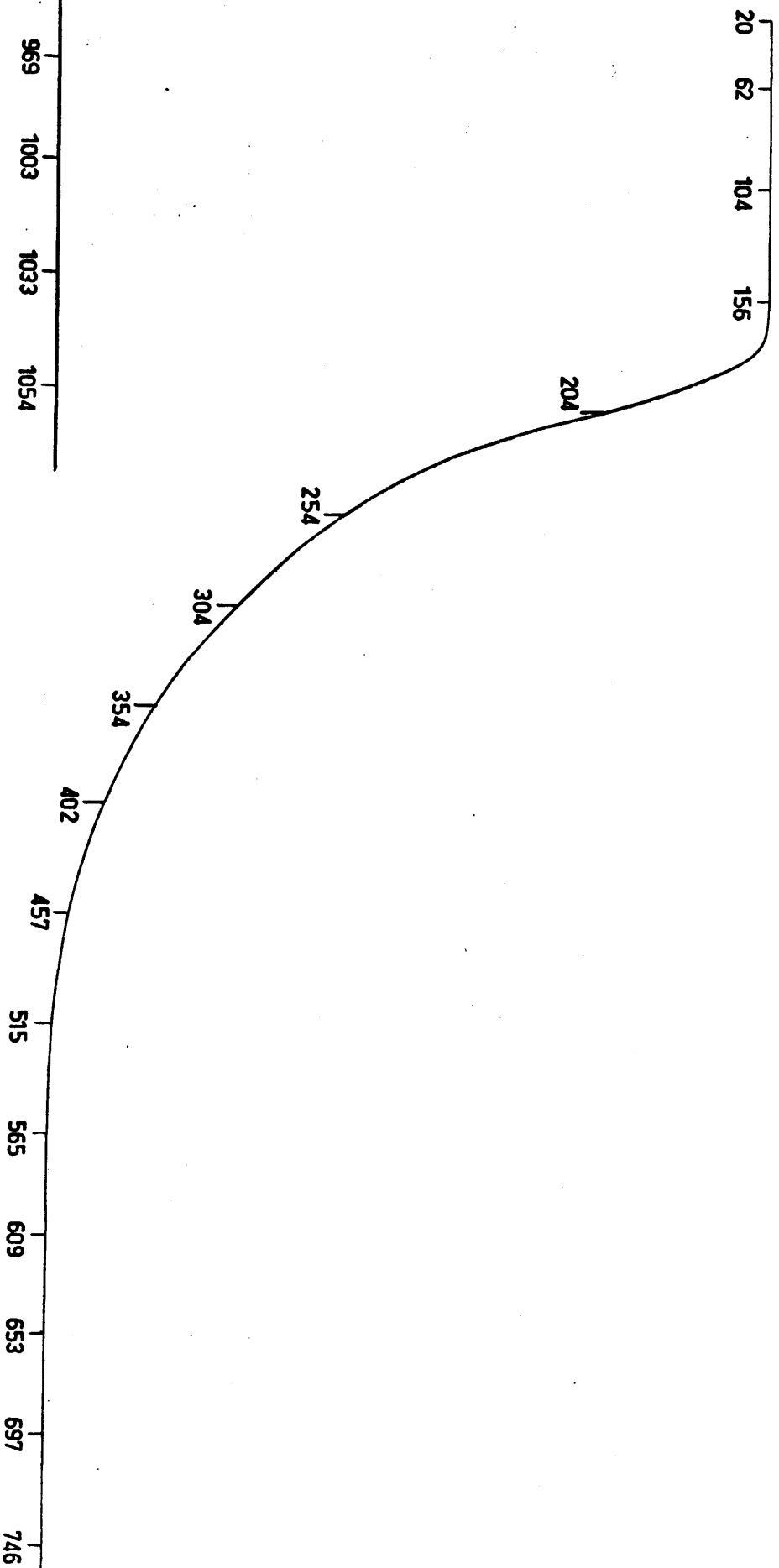


Figura IX 3.1

Haciendo por tanto el balance de los tres componentes detectados se tiene:

SiO_2 25.8 %

Na_2O 7.6 %

Agua no combinada 58.8 %

Agua combinada 6.3 %

Total 98.5 %

Resta por tanto un 1.5 % de agua de constitución que no se pierde ni aun a 1000 °C, formando parte del producto calcinado.

b) Acido sulfúrico.

El ácido utilizado fué puro, calidad reactivo para análisis, de modo que no tenía impureza alguna que pudiera impurificar el producto final, de acuerdo con las normas A.C.S. Su comportamiento fué 66 °Bé o sea 1.84g/c.c.

No se efectuaron análisis de pureza por considerar el producto de suficiente garantía.

c) Preparación de soluciones.

Tanto el silicato como el ácido de partida, eran soluciones concentradas, y de acuerdo con Vián⁵⁹ y Hermana⁷⁰ resulta necesario diluirlas. Resultaban valores adecuados los siguientes:

Para el ácido, una solución 1.5N.

Para el silicato, una solución al 10 %.

La dilución del ácido no ofrecía dificultad, y resultaba una solución estable de concentración constante con el tiempo.

Por el contrario, para preparar la solución diluida de silicato, se utilizaron las curvas de la figura IX.3.2⁸¹, según las cuales, una solución de silicato al 10 % en peso, y con una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.4$, como la utilizada, tiene una densidad de 1.085g/c.c. y un pH 11.2. La densidad final se mide con un densímetro contrastado.

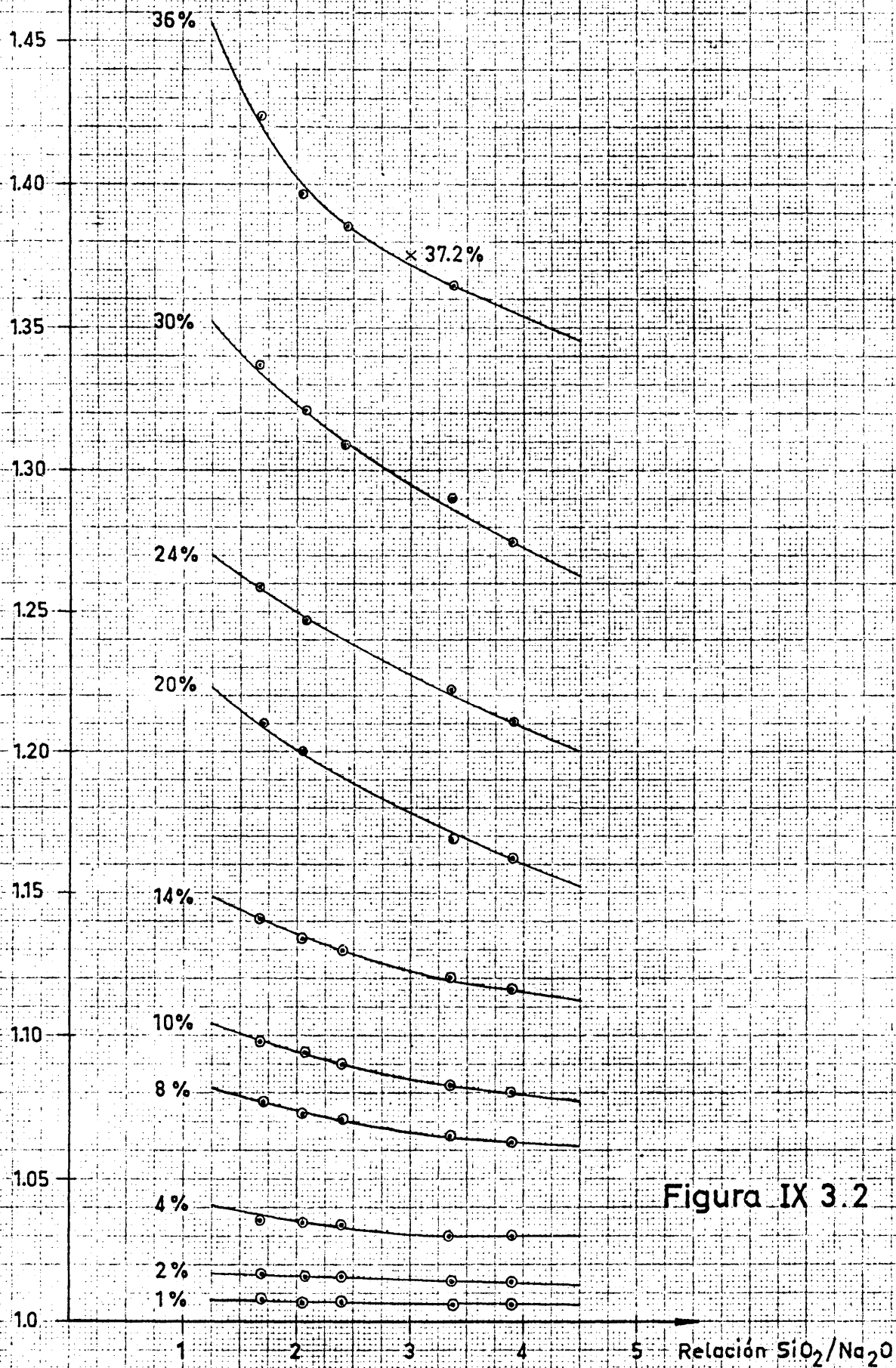


Figura IX 3.2

Al preparar una cierta cantidad de silicato diluido se observó que la solución se enturbiaba al cabo de cierto tiempo, generalmente alrededor de siete días; este fenómeno se conoce en la práctica con el nombre de "carbonatación" ⁴² y es tanto más acusado cuanto más elevada sea, como en este caso, la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Para evitar este efecto nocivo se modificó la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ desde el valor original 3.4 hasta 1.1, añadiendo sosa cáustica al silicato; se obtuvieron así soluciones de silicato más básicas que la original que no llegaron a eliminar la carbonatación por lo que se decidió operar con la solución original del silicato, tratando de consumir rápidamente toda la cantidad preparada, para evitar el fenómeno del enturbiamiento.

En realidad este enturbiamiento no es sino una formación del gel en el seno del silicato, con un tiempo de gelificación muy largo, del orden de los 7 días, debido al pH elevado de la solución inicial que es 11.2. El anhídrido carbónico del aire, al disolverse en la solución acorta el período de gelificación, que sigue teniendo lugar a pH elevado, superior a 11, según demostró Vián ⁵⁹. El nombre de carbonatación, no entraña pues la formación de ningún carbonato, sino este efecto de precipitación de gel por variación del pH de la solución original concentrada.

IX.3.1.2.- Ensayos previos de gelificación.

Se realizaron unos ensayos previos en un vaso de precipitados para conocer las proporciones de reactivos necesarias para formar un gel con un tiempo muy corto de gelificación; del orden de, o inferior a un minuto.

El objetivo era obtener la curva de neutralización del silicato, la cual hubo de obtenerse en dos partes, puesto que al llegar a pH cercanos al neutro se obtiene el gel.

La primera parte se obtuvo midiendo una cantidad determinada del silicato diluido, colocándola en un vaso de precipitados con agitación magnética, y añadiendo el ácido en cantidades discretas lentamente. En las últimas porciones se esperaba 1 minuto para comprobar la aparición o no del gel.

El pH se medía con un pH-metro Beckmann de escala expandida. Se realizaron 3 ensayos con 2 cantidades distintas de silicato, como se indica en la tabla IX.3.1. Los resultados aparecen en la figura IX.3.3, en la que se toma el parámetro R como indicador de la relación molar entre el silicato, considerado como $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, y el ácido SO_4H_2 . Los valores de R aparecen también calculados en la tabla IX.3.1.

Los valores últimos representan en cada caso aquellos en los que se obtuvo el gel antes de 1 minuto.

A continuación se procedió a obtener la otra rama de la curva de neutralización, partiendo de una cantidad medida de ácido a la que se añadían cantidades discretas de silicato.

El modus operandi fué igual al anterior, y los resultados aparecen en la tabla IX.3.2, y en la figura IX.3.3.

Ambas ramas de la curva de neutralización resultaron reproducibles, sobre todo la rama ácida.

TABLA IX.3.1

Neutralización del silicato. Rama alcalina

Volumen de ácido c.c.	Volumen de silicato: 20 c.c.			15 c.c.	
	R $\frac{\text{moles SiO}_2}{\text{mol. SO}_4\text{H}_2}$	pH	pH	R $\frac{\text{mol. SiO}_2}{\text{mol. SO}_4\text{H}_2}$	pH
0	∞	11.30	11.10	∞	11.15
1.0	23.15	11.10	10.90	17.38	10.92
2.0	11.58	11.00	10.80	8.69	10.70
3.0	7.72	10.80	10.60	5.79	10.42
4.0	5.80	10.65	10.45	4.34	10.15
4.2	—	—	—	4.13	10.15
4.4	—	—	—	3.95	10.15
4.6	—	—	—	3.78	10.08
4.8	—	—	—	3.62	10.08
5.0	4.63	10.40	10.25	—	—
6.0	3.86	10.25	10.05	—	—
7.0	3.31	10.10	9.75	—	—

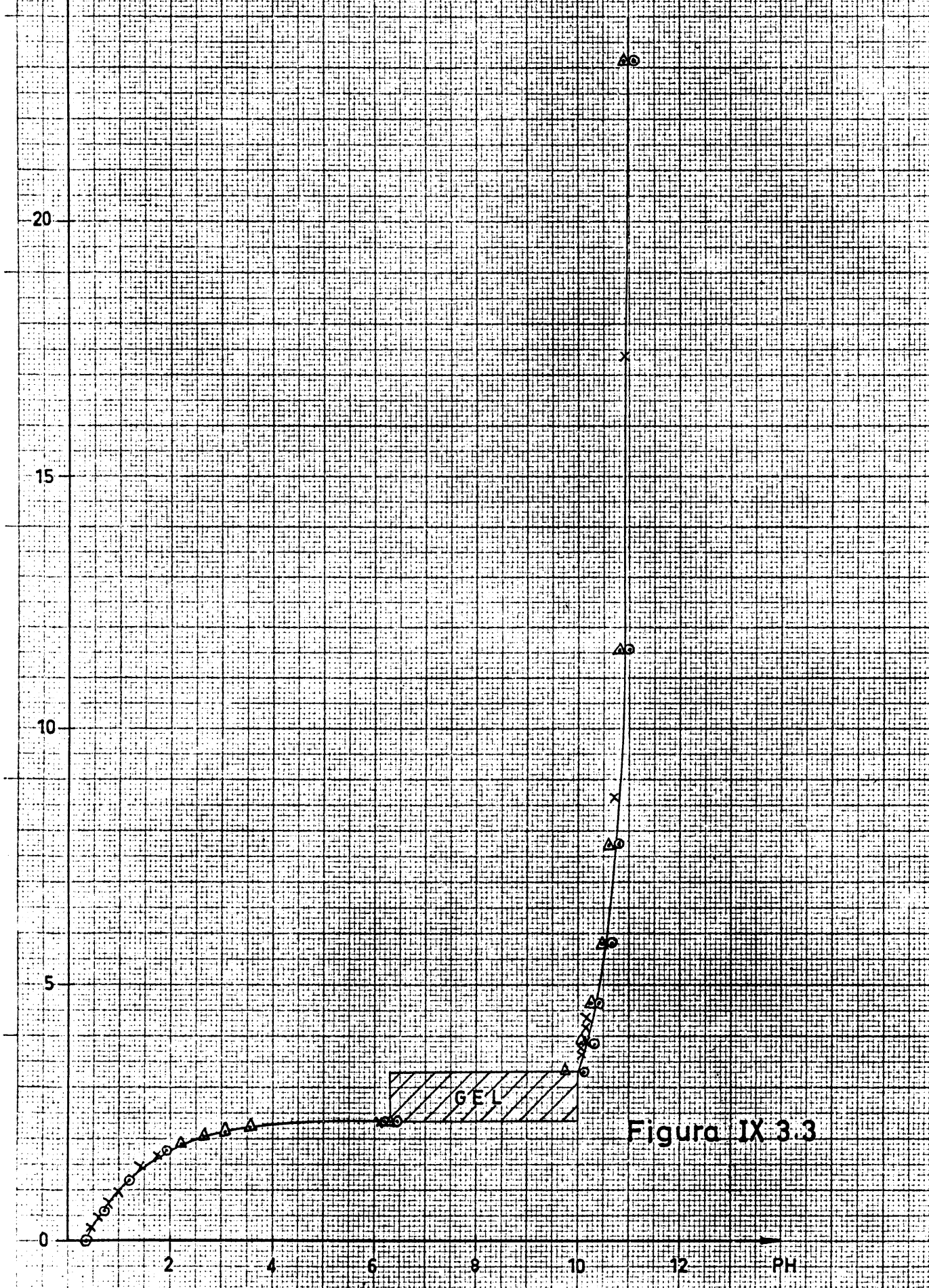


Figura IX 3.3

TABLA IX.3.2

Neutralización del silicato. Rama ácida

Volumen de silicato c.c.	Volumen de ácido: 10 c.c.			50 c.c.	
	R	pH	pH	R	pH
	$\frac{\text{moles SiO}_2}{\text{mol. SO}_4\text{H}_2}$			$\frac{\text{moles SiO}_2}{\text{mol. SO}_4\text{H}_2}$	
0	0	0.35	0.35	0	0.35
5.0	0.595	0.70	0.70	-	-
10.0	1.191	1.20	1.20	0.238	0.45
15.0	1.786	1.95	1.95	-	-
16.0	1.905	-	2.22	-	-
17.0	2.025	-	2.65	-	-
18.0	2.143	-	3.08	-	-
19.0	2.262	-	3.52	-	-
19.5	2.323	6.20	6.25	-	-
19.75	2.351	-	6.35	-	-
20.0	2.381	6.40	-	0.476	0.62
30.0	-	-	-	0.714	0.80
40.0	-	-	-	0.952	0.98
50.0	-	-	-	1.190	1.20
60.0	-	-	-	1.428	1.43
70.0	-	-	-	1.666	1.75
80.0	-	-	-	1.904	2.23
85.0	-	-	-	2.023	2.67
90.0	-	-	-	2.142	3.05
95.0	-	-	-	2.262	3.57
97.0	-	-	-	2.310	6.05
98.0	-	-	-	2.332	6.45

Para las concentraciones de ácido y silicato utilizadas, las relaciones molares anteriores se convierten en relaciones volúmetricas aproximadamente, multiplicando por el factor 0,85. Resulta por tanto de los ensayos anteriores, que la zona de existencia del gel de sílice se encuentra entre las relaciones molares silicato/ácido, 2.4-3.3, lo que corresponde a unas relaciones volúmetricas de silicato/ácido de 2.0-2.8. Para la primera relación se obtiene el gel "ácido", según la denominación de Vián, que se forma a un pH aproximado de 6; y para la segunda relación se obtiene el gel "alcalino" que se forma a un pH aproximado de 10.

IX.3.1.3.- Descripción del equipo empleado

Después de muchos ensayos preliminares, que pusieron de manifiesto ciertas dificultades para el control de la instalación original de Hermana,⁷⁰ el equipo para la precipitación continua del gel de sílice quedó constituido esencialmente, según aparece en la figura IX.3.4, por: la columna de retardo I, consistente en un tubo de vidrio de 60 mm de diámetro interior y 1300 mm. de largo, unido a otro tubo de 30 mm. de diámetro interior y 1500 mm. de largo. La razón de emplear 2 diámetros distintos fué para economizar aceite, del que va llena la columna, no obstante, se observó que en el cono de unión de ambos tubos se depositaban masas de gel de sílice, de modo que el ahorro de aceite estaba contrarrestado por una mayor dificultad de operación.

La columna se llenó con un aceite mineral refinado, de viscosidad elevada, con dos finalidades: en primer lugar ofrecer un medio inmisible con el gel de sílice en estado de sol, de modo que éste adopte la forma esférica; y en segundo lugar para que dichas esferas de sol queden retardadas en su caída un tiempo suficiente para su gelificación.

Como los números de Reynolds de las esferas de gel en su caída, eran siempre inferiores a 2, se puede aplicar la ley de Stokes para calcular el tiempo de retención en la columna. La ley de Stokes da como velocidad final de caída,

$$u = \frac{g D_p^2 (\rho_g - \rho)}{18 \mu} \quad (A-1)$$

en donde g es la aceleración de la gravedad, D_p el diámetro de las esferas, ρ_g la densidad del sol y ρ y μ la densidad y viscosidad del aceite, expresadas todas las magnitudes en un sistema coherente de unidades.

Para la temperatura ambiente, el aceite empleado tiene una densidad de 0.9g/c.c. aproximadamente, y una viscosidad de 2.0 pois. El sol tiene una densidad de 1.07g/c.c., por lo que la velocidad de caída está relacionada con el tamaño de las partículas por la relación:

$$\mu = 4.63 D_p^2 \text{ cm/s.}$$

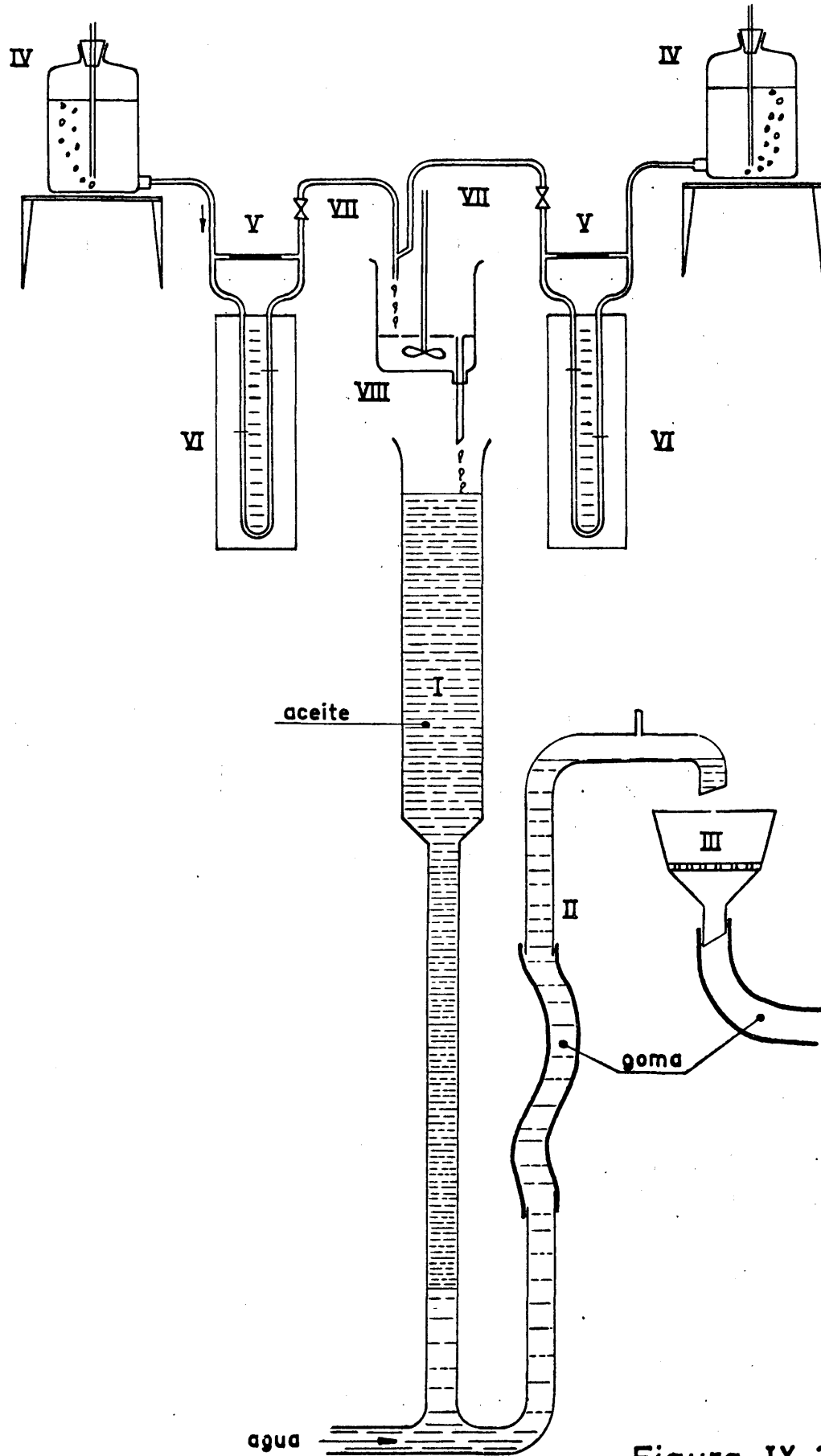


Figura IX 3.4

cuando D_p se expresa en cm.

Puesto que la longitud útil de columna era de 250 cm. resultaban tiempos de retención superiores a 1 minuto para aquellas partículas cuyo diámetro era inferior a 0.95 cm. o sea aproximadamente 1 cm. Para partículas de este tamaño máximo, el número de Reynolds en la caída libre vale 1.85, lo que confirma la aplicabilidad de la ley de Stokes sin error apreciable.

Para mantener la columna llena de aceite, ésta disponía de un sifón II lleno de agua, cuya posición era regulable en altura, permitiendo elevar o descender el nivel superior de aceite en la columna.

Por la parte opuesta al sifón, una corriente de agua arrastraba las esferas de gel que se formaban llevándolas a un embudo Buchner III donde se recogían y escurrían.

Los reactivos se almacenaron en los frascos de Mariotte IV, desde donde pasaban a unos capilares V cuya pérdida de carga se midió con los manómetros diferenciales, VI.

Ambos, medidores eran para caudales muy pequeños. El elemento que provocaba la caída de presión medida por el manómetro era un capilar fino, pero el control de caudal se lograba mediante una llave que proporcionaba la pérdida de carga adicional. Este dispositivo se consideró más adecuado que el proporcionar toda la pérdida de carga mediante el capilar, ya que entonces éste debía ser muy fino, prestándose a obstrucciones frecuentes.

Las pérdidas de carga producidas eran muy pequeñas, por lo que se empleó sulfuro de carbono como líquido manométrico, cuya diferencia de densidad con las soluciones de reactivos es sólo de: 0.178g/c.c. para las soluciones de silicato, y 0.230g/c.c. para las soluciones de ácido.

Los medidores de caudal se tararon con una bureta y un cronómetro. Los resultados aparecen en la tabla IX.3.3, y figura IX.3.5.

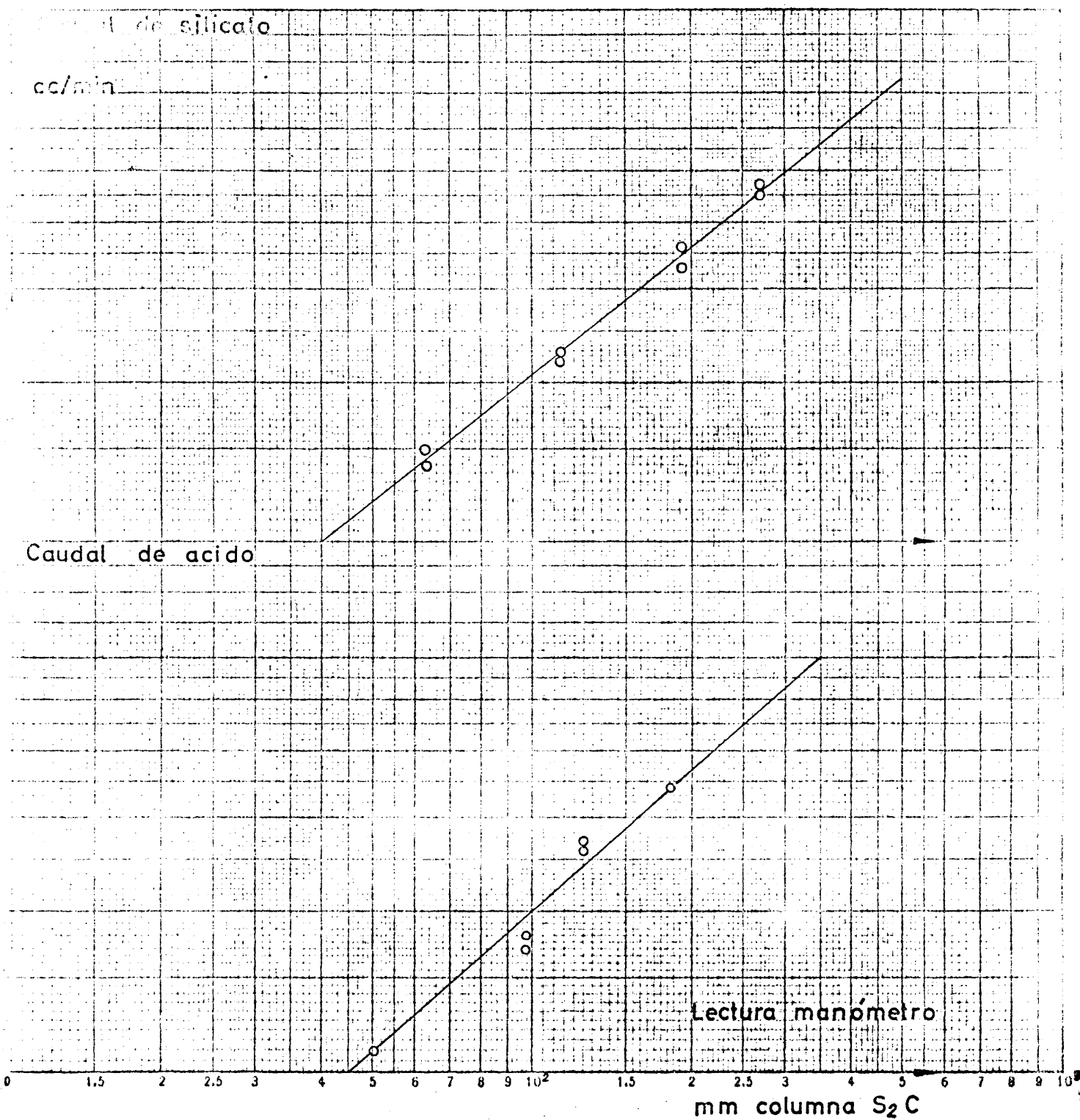


Figura IX 3.5

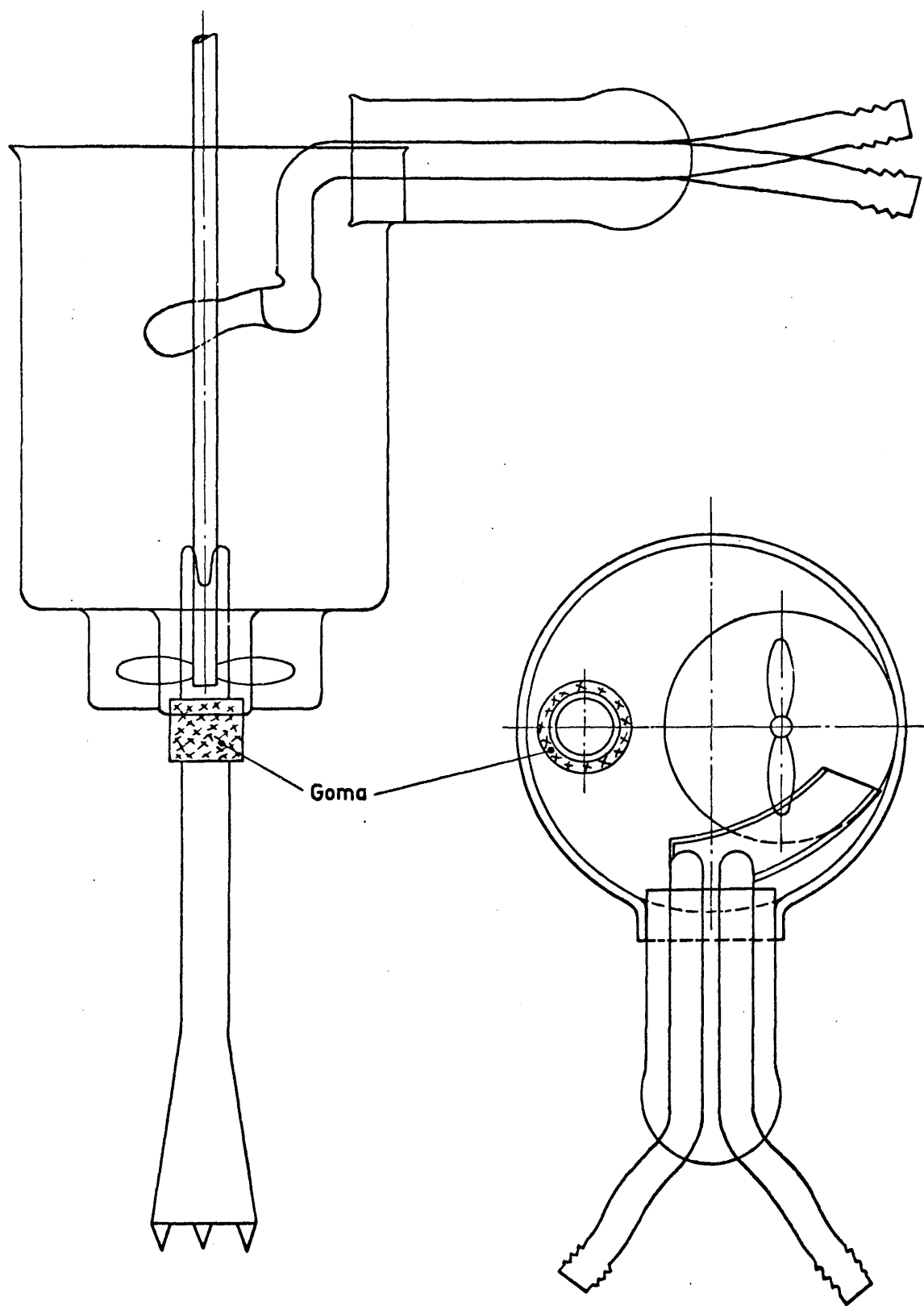
TABLA IX.3.3

Obtención de gel de sílice. Tarado de los medidores de caudal.

Tiempo mín.	Medidor de caudal de ácido			Medidor de caudal de silicato			
	Volumen c.c.	Caudal cc/min	Lectura min 5 ₂ C	Tiempo mín.	Volumen c.c.	Caudal cc/mín	Lectura mín.5 ₂ C
7	8	1.1	50	7	9.8	1.4	63
7	7.5	1.1	50	19	28.7	1.5	63
5	8.5	1.7	98	6	13.5	2.2	113
5	9.0	1.8	98	5	11.3	2.3	113
4	10.5	2.6	125	5	16.5	3.3	191
7	18.7	2.7	125	4	14.4	3.6	191
5	17.0	3.4	182	4	18.0	4.5	270
5	17.0	3.4	182	3	14.0	4.7	270

Este sistema de control de caudal se consideró necesario, si se quería que las condiciones de precipitación del gel se mantuviesen dentro de la zona de estabilidad de la figura IX.3.3. En efecto, al principio se emplearon capilares calibrados como único dispositivo para controlar los caudales, tal como aconseja Hermana, pero debido a minúsculas obstrucciones, estos caudales oscilaban mucho, no pudiendo ser detectadas las oscilaciones y variando por consiguiente el pH de precipitación del gel. Estas variaciones de caudal se apreciaron visualmente al instalar los manómetros en los extremos de los capilares, y eran corregidas a continuación con las llaves de control.

La mezcla de los reactivos llegaba por fin al vaso de precipitación VIII que se detalla en la figura IX.3.6. Los reactivos separados llegaban por sendos tubos de vidrio hasta un pequeño canal inclinado; se mezclaban en el canal desde el que vertían al fondo del vaso, justamente encima de las aspas de un agitador que homogeneizaba los reactivos, de allí el sol rebosaba por un tubo lateral cuya alimentación se hacía a través de una hendidura en V, y descendía por el tubo de rebose hasta el extremo inferior que estaba en-



Alzado

Planta

Figura IX 3.6

sanchado en forma de cono, en cuyo borde existían tres puntas finas para canalizar por ellas el goteo.

Se adoptó este tipo de vaso, después de múltiples ensayos en los que se seguía la técnica del trabajo original de adaptar la altura del tubo de rebose para los distintos tiempos de gelificación; siguiendo esta técnica se tuvieron muchas dificultades en la operación, ya que se producían gelificaciones en el vaso con mucha frecuencia, y entonces había que empezar de nuevo por limpiar el vaso del gel formado y esperar a lograr unas nuevas condiciones estacionarias.

En su lugar se mantuvo fija la posición del tubo de rebose; debido al doble fondo del vaso de precipitación, el tiempo de retención del sol en el vaso era superior a un minuto con los caudales utilizados; así que, si se trabajaba en la zona de gel de la figura IX.3.3, comenzaba a formarse gel en el vaso, y por tanto a disminuir el volumen disponible, hasta que en un momento determinado, el tiempo de retención en el vaso era inferior a un minuto, y el sol empezaba a rebosar por el tubo. Se disponía así un mecanismo de autocontrol del tiempo de retención de la mezcla de reactivos en el vaso.

La forma particular del tubo de rebose, respondía a la necesidad, por un lado de evitar obstrucciones en el extremo superior haciendo más uniforme el vertido del sol, y por otro de que las gotas formadas fueran pequeñas y no se acumulase el sol en el extremo inferior dando gotas de tamaño irregular.

La introducción del canal de mezcla resultó muy útil, ya que constituía una unidad independiente del vaso, permitiendo una colocación más adecuada y una limpieza cómoda.

No obstante fueron inevitables las obstrucciones debidas a la formación de gel tanto en el tubo de rebose como en el canal de mezcla; pero la disposición descrita, permitió limpiar el vaso, sin cortar la alimentación de reactivos y continuar rápidamente la operación. Así se pudo operar ininterrumpidamente durante horas hasta agotarse los reactivos.

IX.3.1.4.- Ensayos de funcionamiento de la instalación.

Una vez llenos de reactivos los frascos de Mariotte, se regulaban los caudales de los mismos, para que alcanzasen unos valores del orden de:

Acido ≈ 2.0 c.c./min. ; Silicato ≈ 5.0 c.c./min.

lo que correspondía a unas lecturas en los manómetros de 10 cm. y 30 cm. de sulfuro de carbono respectivamente. Así resultaban relaciones volumétricas silicato/ácido del orden de 2.5, o sea dentro del campo del gel de la figura IX.3.3.

Cuando el gel, en forma de sol, comenzaba a gotear por el rebosadero de la figura IX.3.6, se recogía en un vaso, evitando que cayese a la columna. Se controlaba el pH de las gotas de sol con papel indicador universal, retocándose a continuación los caudales, hasta que el pH de las gotas de gel fuera de alrededor de 7, en cuyo momento se retiraba el vaso y comenzaba a gotear el sol en la columna de aceite.

Debido a la tensión interfacial aceite-sol, las gotas que caían sobre la superficie de aceite, no se desprendían de la misma hasta que se acumulaban de 3 a 5 gotas, en cuyo momento se formaba una esfera que comenzaba a descender por la columna. Por esto se formaban gotas de tamaño irregular, que oscilaban entre 6 y 8 mm. de diámetro. El tiempo de retención de dichas esferas en la columna medido experimentalmente resultaba, del orden de 2 minutos, lo que está de acuerdo con los resultados previstos por la ecuación (A1).

Sometidas estas esferas a un lavado y posterior secado originan esferas secas de gel de sílice de diámetro del orden de 3 mm.

Como se ha indicado anteriormente (capítulo II.4), estas esferas deberían ser fluidizadas por la mezcla gaseosa a ensayar, por lo que los caudales de fluidización deberían ser muy elevados, ya que éstos dependen del cuadrado del diámetro de las partículas. Por tal causa se procuró obtener esferas de menor tamaño.

Puesto que las esferas de mínimo tamaño corresponderían a las que procedie

sen de una sola gota de sol caída en la columna, se trató de evitar que éstas se acumulasen en la superficie de aceite, lo que se logró variando la tensión superficial de éste. Se añadió éter de petróleo a la parte superior de la columna, formando una capa de unos 2 a 4 mm. de espesor en la que el aceite tenía una tensión superficial muy baja, suficiente para que se desprendiesen las gotas de sol a medida que éstas iban cayendo. Al irse evaporando el éter de petróleo, había que reponerlo para mantener la capa de aceite de baja tensión superficial. Con ello se obtuvieron esferas de gel de sílice húmedas cuyo diámetro oscilaba entre 4 y 5 mm., y que después de secas daban diámetros del orden de 1.5 mm.

Hay que señalar no obstante una dificultad surgida con este dispositivo. Las gotas de sol, al caer desde una altura de unos 30 cm., desde el rebosadero hasta la superficie del aceite, producían salpicaduras que se traducían en gotitas minúsculas de sol, alrededor de 1 mm., las cuales se recogían conjuntamente con las esferas del tamaño adecuado, dificultando el lavado y secado del producto. Además el aceite, al cabo de cierto tiempo, se saturaba de gotas minúsculas de sol que no acababan de sedimentar, perdiendo transparencia, y dando unas esferas de gel de inferior calidad, por lo que había que cambiar el aceite de la columna.

IX.3.2.- Lavado de las esferas de gel de sílice.

Se sabe que la presencia de iones alcalinos en la gel de sílice, aun en proporciones minúsculas, producen una disminución considerable del punto de fritado de la gel; así, cantidades de centígramos, pueden disminuir hasta 200 °C el punto de fritado.⁸³ Se origina así una pérdida de superficie específica y de actividad superficial en la gel.

Como por otra parte, al formar la gel por precipitación del silicato sódico como sulfúrico, se forma la cantidad equivalente de sulfato sódico embebido en la gel, hay que eliminar esta sal antes de proceder al secado.

En general la forma como se lleva a cabo este proceso es por lavado de la gel con agua descationizada.

Se prefirió el lavado con agua desionizada por dos razones: en primer lugar se podía controlar la pureza de la misma, mediante una medida conductimétrica, y en segundo lugar se detectaba el final del lavado cuando una solución de cloruro bórico no demuestra la presencia de sulfatos.

IX.3.2.1.- Instalación para obtener el agua desionizada.

El agua desionizada necesaria para el lavado se obtuvo en una instalación ad hoc que se montó en el laboratorio y que aparece en la figura IX.3.7. Consta ésta de un filtro I de arena fina lavada y tamizada para dar un tamaño de grano inferior a 0.3 mm. de diámetro; con las correspondientes llaves para poder efectuar la regeneración del mismo una vez que se acumulen demasiadas sustancias sólidas en él. A continuación el agua filtrada pasa a la columna II llena de resina catiónica Dowex 50 W con una capacidad de regeneración de 4.7 miliequivalentes por c.c. de resina húmeda; el diámetro de la columna es de 3 cm. y la altura de lecho de unos 70 cm., lo que proporcionaba unos 490 cm³ de resina húmeda, con una capacidad de regeneración de 1.7 miliequivalentes por c.c. de resina húmeda; con el volumen de resina empleada se podían eliminar unos 830 miliequivalentes de cationes; el contenido en sales del agua del grifo de Madrid es inferior a 0.5 miliequivalentes por litro, de modo que se obtenían con esta columna unos 1600 l. de agua descationizada.

El agua descationizada pasa a la columna II llena de resina aniónica Dowex 1,

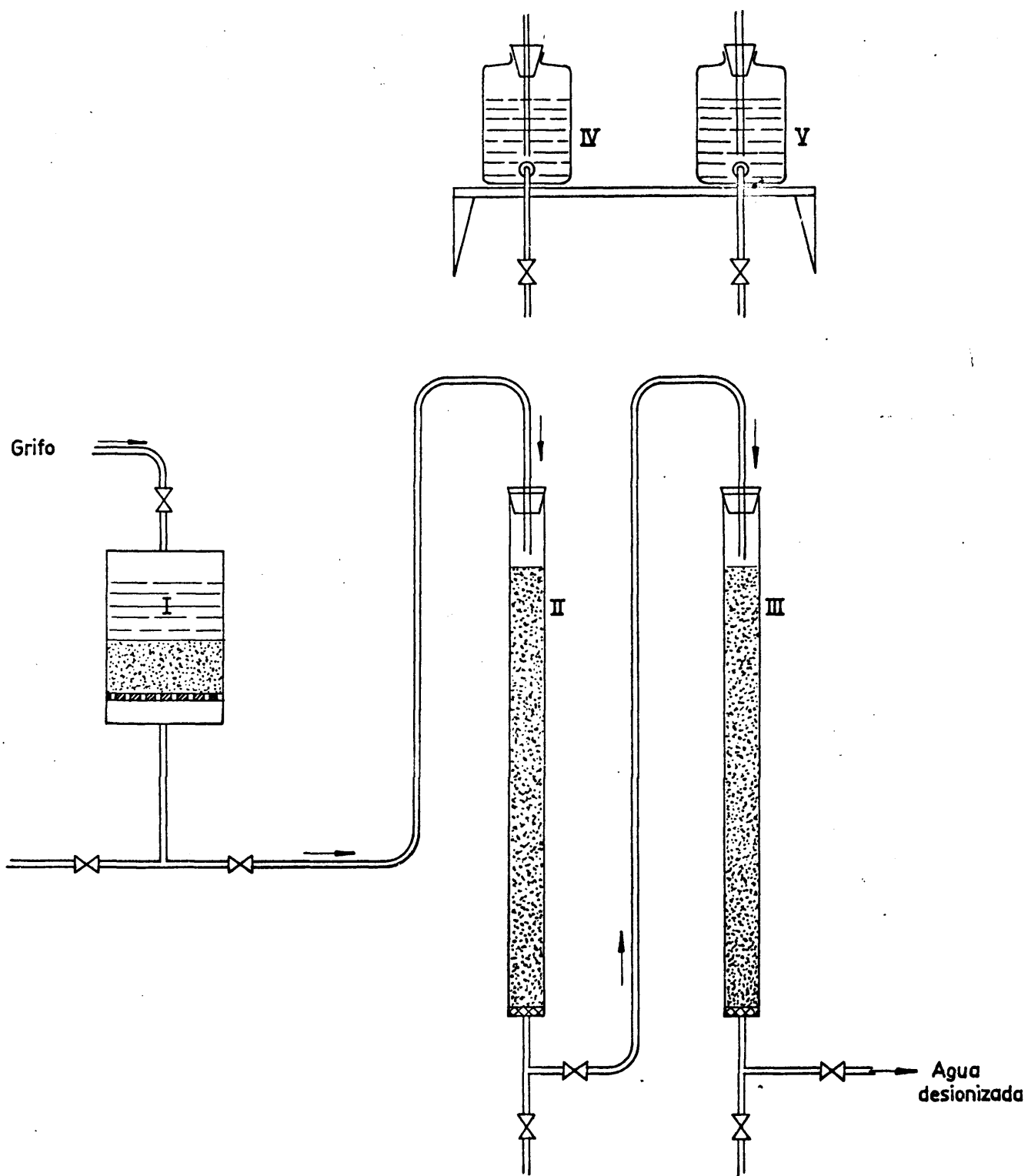


Figura IX 3.7

cuya capacidad de regeneración es de 1.33 miliequivalentes por c.c. por resina húmeda; como el diámetro de esta columna es igual al de la anterior 3 cm., la altura del lecho debe ser mayor en la proporción $\frac{1.70}{1.33} = 1.28$, para que se pueda tratar la misma cantidad de agua. La altura del lecho es por tanto de unos 90 cm.

Los frascos de Mariotte IV y V contienen respectivamente 1200 c.c. de solución 1.5 N de ClH y 2000 c.c. de solución 1.5 N de NaOH, que sirven para regenerar las respectivas columnas.

El conjunto de columnas lleva un juego de llaves que permite operar en purificación de agua o en regeneración de resina.

La operación de purificación se lleva a cabo con el sistema en sobrepresión, para evitar una altura excesiva si se trabajase a la presión atmosférica y el agua fluyese por gravedad. La velocidad de purificación es de unos 10 l/h, a la cual se ha comprobado experimentalmente que estas resinas pueden alcanzar sus capacidades teóricas proporcionando un agua de gran pureza.

La pureza del agua obtenida se controló con un conductímetro marca "Metrohm"; cuya celda tiene una constante de 0.635 cm^{-1} . Se conseguía obtener con la instalación descrita agua de conductividad igual a 1-2 micromhos $\times \text{cm}^{-1}$. Al producirse una parada larga de la instalación, esta pureza de agua se lograba después de obtener unos 8-10 l. de agua menos pura.

IX.3.2.2.- Lavado de las esferas.

Después de unos ensayos previos en los que se comparó la eficacia del lavado en corriente de agua desionizada, o con agua estacionaria, se llegó a la conclusión de que el primer procedimiento suponía un mayor gasto de agua y el tiempo necesario para el lavado era aproximadamente el mismo que en el segundo caso, lo que parece lógico, pues cualitativamente se comprende que la resistencia dominante en el proceso debe ser la difusión de los iones en el seno de las esferas.

Todos los lavados se realizaron por tanto en bandejas de politeno y en forma discontinua.

Antes de comenzar el lavado con agua, se efectuaban un par de lavados rápidos con éter de petróleo según recomienda Hermana⁷⁰, para eliminar las pequeñas gotas de aceite que hubieran podido arrastrar las esferas desde la columna de gelificación. A continuación se escurría el éter de la bandeja, y se enjuagaban las esferas un par de veces para separar todas las trazas de éter que pudieran quedar.

Los lavados se realizaban llenando luego la bandeja con agua desionizada, que permanecía en contacto con las esferas unas 12 h., es decir se realizaban dos renovaciones diarias de agua.

Al final de cada renovación, se comprobaba la presencia de sulfatos en el agua de lavado con una solución 1M de cloruro bórico. La reacción positiva desaparecía al cabo de unas 5-7 renovaciones, dependiendo de la hornada de esferas de que se tratase; en estas condiciones, la conductividad del agua de lavado era de unos 85 micromhos \times cm.⁻¹

Al llegar a tales condiciones, se daba por terminada la operación de lavado.

Se sabe que un último lavado con alcohol produce geles de superficie específica superior a aquellos lavados solo con agua;(1.59) no obstante, como el objeto de la investigación no era obtener geles de superficie específica muy grande, sino un producto uniforme, se decidió prescindir de esta operación, acortando así el proceso de lavado.

IX.3.3.- Secado de las esferas de gel de sílice.

Esta operación se realizó al aire, en las mismas bandejas en las que se lavaron las esferas. Por tanto fué nulo el control sobre las condiciones de secado, ya que la temperatura y la humedad relativa fueron siempre las del am-biente, aunque se procuró realizar la operación siempre en una habitación interior cerrada, con temperatura y humedad relativa poco variables. La temperatura oscilaba alrededor de los 20 °C, y la humedad relativa alrededor del 55 %. Sin embargo en esta operación se encontraron las mayores dificultades del proceso; dificultades de tipo mecánico, ya que por una parte las esferas tienden a soldarse unas a otras en la primera parte del secado, y por otra, si su posición es siempre la misma durante el secado, tienden a aplastarse por la parte inferior. Por ello se procuró cambiar las esferas de posición, sobre todo en la primera fase del secado, y por el cambio se estropeaban muchas de ellas.

Se sospecha que el secado puede influir considerablemente en las características finales de la gel de sílice, y se considera de interés su estudio futuro.

IX.3.4.- Activación de las esferas de gel de sílice.

Por activación de la gel de sílice se entiende un secado ulterior del producto hasta obtener un adsorbente de superficie específica máxima. La superficie específica aumenta a medida que aumenta la temperatura de secado o de activación, pero por encima de un cierto límite, parece ser que tiene lugar un comienzo de sinterización del producto que disminuye la superficie específica. Este límite se encuentra alrededor de los 500°C ⁸⁴ pero varía de unos productos a otros, por lo que se decidió realizar una investigación previa para determinar la temperatura óptima de activación. A esta temperatura el producto retiene todavía alrededor de un 5 % de humedad, fundamentalmente en forma de grupos OH adosados a la estructura del gel.^{83,86}

IX.3.4.1.- Características generales de la activación.

Para conocer las características generales de la activación se procedió a tomar una muestra del gel y analizarla en una balanza termogravimétrica. En primer lugar se tomó una muestra del gel húmeda obtenida desecando el gel recién precipitado en una estufa a 110° , hasta que éste perdiese aproximadamente un 30 % en peso, suficiente para obtener un producto fácil de manejar y pesar sin adherirse a las manos, espátulas, crisoles, etc. Con este producto se obtuvo un primer análisis termogravimétrico, que se reproduce en la figura IX.3.8., en la que las cifras que aparecen sobre la curva representan temperaturas, separadas por intervalos de tiempo de 10 min.; el peso de la muestra es proporcional a las ordenadas. En el diagrama se observa que la muestra comienza a perder rápidamente peso desde el comienzo de la calefacción, y termina de perderlo alrededor de los 185°C . Esta pérdida de peso representa aproximadamente un 83 % del peso original del producto. A partir de esta temperatura, aparentemente el peso de la muestra no varía, hasta alcanzar los 475°C , y a partir de esta temperatura, parece que se produce una ganancia de peso. A continuación se obtuvo una nueva curva termogravimétrica de una muestra desecada a 110°C hasta peso constante. En este caso la pérdida en peso supuso el 94.5 % del original. La curva se representa en la figura IX.3.9., cuyas escalas son iguales a

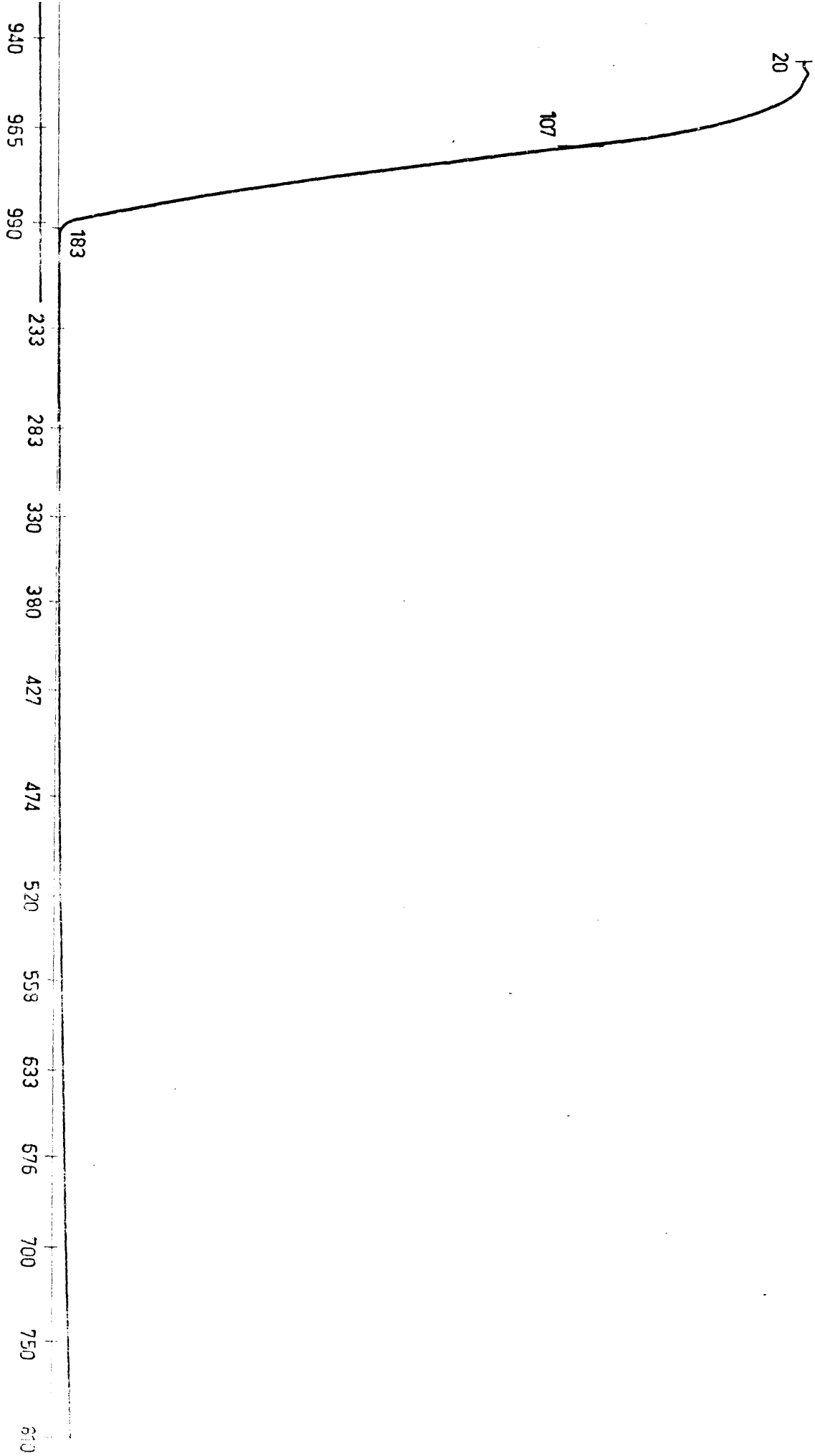


Figura IX 3.8

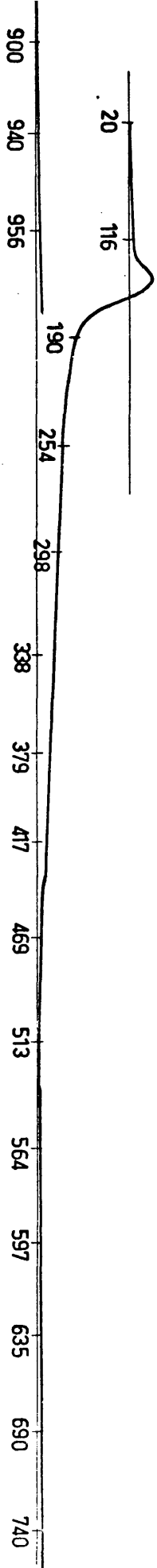


Figura IX 3.9

las de la figura IX.3.8. Se observa en ella que aproximadamente a 130°C la muestra comienza a perder peso con bastante rapidez (hay un fenómeno transitorio al comienzo de la pérdida de peso cuya interpretación no es sencilla) hasta aproximadamente 190°C , de modo análogo a la muestra húmeda anterior. Esta pérdida de peso supone un 3.6 % con respecto al peso de la muestra desecada. A partir de este momento, la disminución de peso es muy lenta y termina alrededor de los 500°C en que el peso de la muestra permanece prácticamente constante hasta casi los 1000°C . En esta segunda fase, la pérdida en peso supone un 2.6 % del peso de la muestra desecada, con lo que durante la calcinación, la pérdida de peso total es de un 6.2 %.

Las curvas indicadas ponen de manifiesto, que el proceso de activación consiste fundamentalmente en una pérdida de agua, que prácticamente se completa alrededor de los 500°C .

IX.3.4.2.- Temperatura óptima de activación.

Se partió de una serie de 7 muestras de las esferas de gel de sílice pertenecientes todas a un mismo lote y desecadas previamente al aire, y se activaron a temperaturas comprendidas entre 450 y 600°C , con diferencias de 25°C entre una y otra muestra.

La activación se llevó a cabo en un horno de mufla en el que se introducía un pequeño crisol con la muestra, colocando un termopar en la base del crisol para que las temperaturas medidas correspondieran exactamente a las de la muestra. La velocidad de calefacción se ajustó a un valor bajo, de 100°C/hora , realizando el ajuste de forma manual con un autotransformador y un amperímetro que medía la corriente de calefacción.

La señal del termopar cromel-alumel que mide la temperatura del horno se recibía en un potenciómetro de precisión que aprecia hasta 0.005 mV , lo que representa una precisión en la lectura de aproximadamente 0.12°C .

La temperatura de la soldadura fría, que en este caso es la conexión del termopar al aparato, se mide con un termómetro de décimas de grado.

En estas condiciones, se mantuvieron las muestras 2 horas a la temperatura de activación correspondiente. La tabla IX.3.4 representa un ciclo de activa

vación típico, que se ha representado gráficamente en la figura IX.3.10.

El resto de los ciclos de activación se resumen en las tablas IX.3.5 a IX.3.10. Se observa en ellos que la activación tiene lugar a la temperatura de referencia con desviaciones máximas de $\pm 4^{\circ}\text{C}$.

Medida la superficie activa de las muestras así activadas, en la tabla IX.3.11 se resumen los resultados, que se representan frente a la temperatura de activación en la figura IX.3.11. La curva indica que la temperatura óptima de activación oscila alrededor de los 500°C . La curva no es muy significativa debido a los errores inherentes a la determinación de la superficie específica, pero de ella se puede deducir que tanto la temperatura de 450°C como la de 600°C producen un gel activado por debajo del máximo, y que la máxima activación se consigue para temperaturas comprendidas entre 475°C y 550°C .

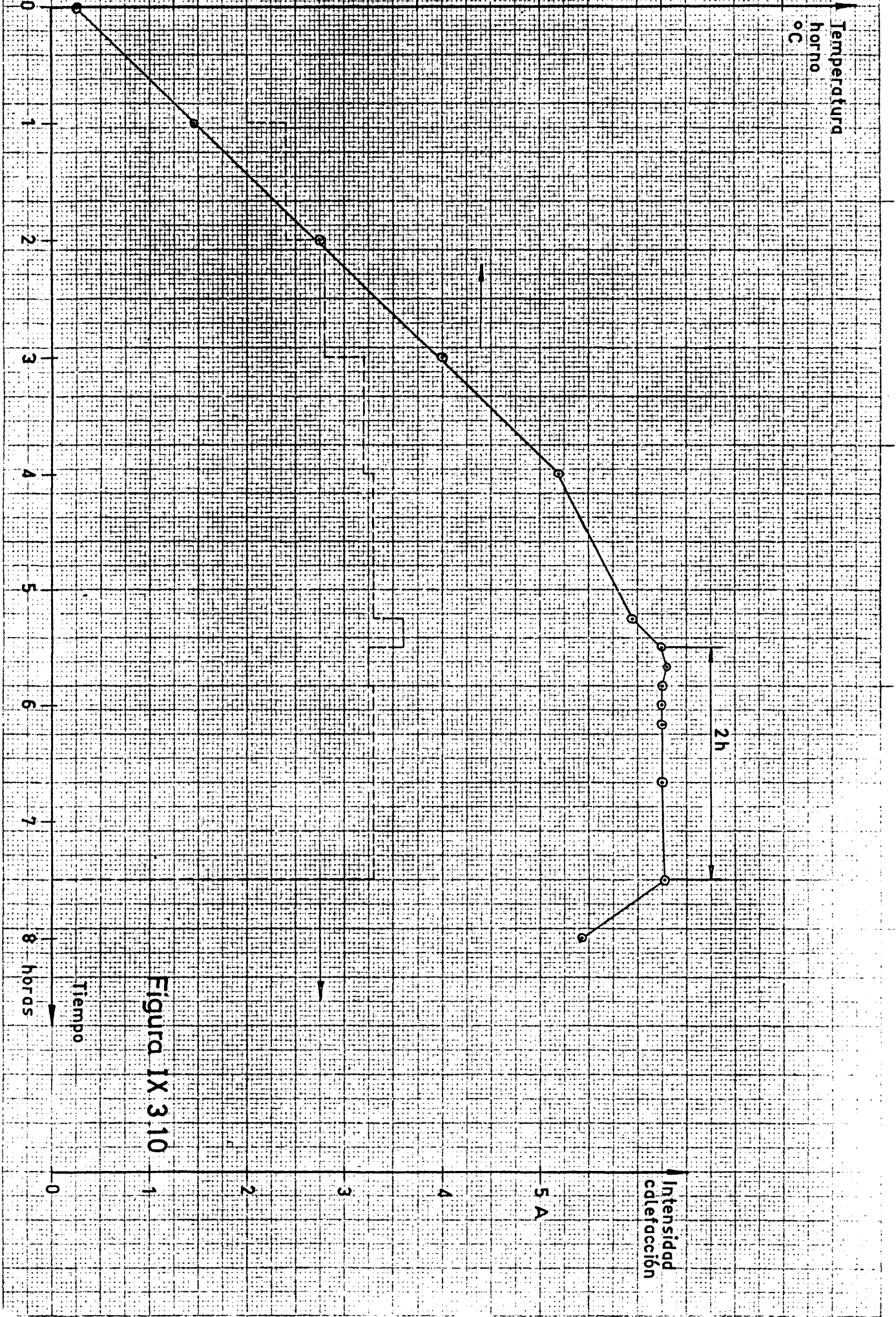


Figura IX 3.10

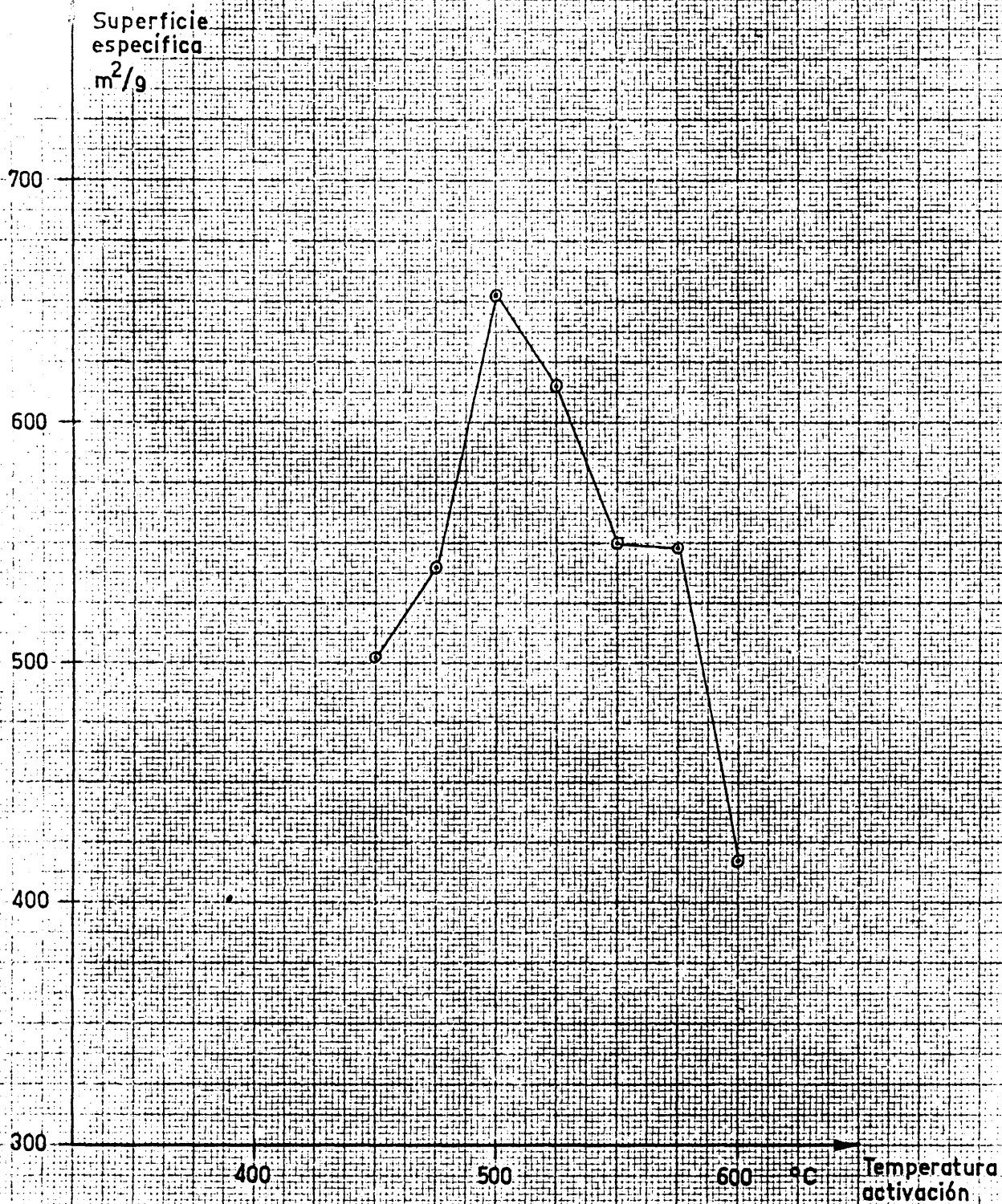


Figura IX 3.11

TABLA IX.3.4

Activación de la gel de sílice. Temperatura de activación 500 °C.

Hora	Tiempo Horas, minutos	Intensidad horno A	Temperaturas			
			mV	Termoper °C	Referencia °C	Horno °C
9.30	0	2.0	-	-	20	20
10.30	1.00	2.4	3.95	97	20	117
11.30	2.00	2.8	8.07	198	22	220
12.30	3.00	3,2	12.10	297	24	321
13.30	4.00	3.3	16.10	393	25	418
14.45	5.15	3.6	18.50	450	26	476
15.00	5.30	3.25	19.54	474	26	500
15.10	5.40	3.25	19.63	476	27	503
15.20	5.50	3.3	19.50	473	27	500
15.30	6.00	3.3	19.48	473	27	500
15.40	6.10	3.3	19.50	473	27	500
16.10	6.40	3.3	19.53	474	27	501
17.00	7.30	3.3	19.60	475	27	502
17.30	8.00	0.0	16.70	408	27	435

TABLA IX.3.5

Activación de la gel de sílice. Temperatura de activación 450 °C

Hora	Tiempo Horas, minutos	Intensidad horno A	Temperaturas			
			mV	Termopar °C	Referencia °C	Horas °C
9.35	0.00	2,0	-	-	20	20
10.40	1.05	2.3	4.30	105	20	125
11.45	2.10	2.6	7.60	187	20	207
12.30	2.55	2.9	10.30	254	22	276
13.20	3.45	3.2	13.12	322	22	344
13.55	4.00	3.4	14.02	343	23	366
14.10	4.35	3.4	16.77	409	24	433
14.25	4.50	3.0	17.50	426	24	450
14.30	4.55	3.0	17.67	430	24	454
14.38	5.03	3.0	17.60	429	24	453
15.42	6.07	3.1	17.30	321	24	445
15.48	6.13	3.2	17.40	424	25	449
16.25	6.50	0.0	17.83	434	25	459
16.35	7.00	0.0	16.00	391	25	416
16.50	7.15	0.0	13.70	336	25	361
17.05	7.30	0.0	11.85	291	25	316

TABLA IX.3.6

Activación de la gel de sílice. Temperatura de activación 475 °C

Hora	Tiempo Horas, minutos	Intensidad horno A	Temperaturas			
			mV	Termopar °C	Referencia °C	Horno °C
10.00	0.00	2.0	-	-	20	20
11.00	1.00	2.4	4.35	106	21	127
12.00	2.00	2.8	8.25	203	22	225
13.00	3.00	3.2	11.61	285	23	308
13.30	3.30	3.2	14.20	348	24	372
14.00	4.00	3.5	15.81	386	24	410
14.15	4.15	3.5	16.80	410	24	434
14.30	4.30	3.6	17.57	428	24	452
15.45	4.45	3.2	18.47	449	24	473
14.50	4.50	3.2	18.70	454	25	479
15.00	5.00	3.2	18.65	453	25	478
15.30	5.30	3.2	18.55	451	25	476
16.00	6.00	3.2	18.55	451	25	476
16.45	6.45	0.0	18.50	450	25	475
17.00	7.00	0.0	16.50	403	25	428
17.15	7.15	0.0	13.65	355	25	360

TABLA IX.3.7

Activación de la gel de sílice. Temperatura de activación 525 °C.

Hora	Tiempo Horas, minutos	Intensidad horno A	Temperaturas			
			mV	Termopar °C	Referencia °C	Horno °C
9.30	0.00	2.0	-	-	19	19
10.30	1.00	2.4	3.80	93	19	112
12.00	2.30	2.8	8.70	214	22	236
12.50	3.20	3.2	12.20	300	23	323
13.30	4.00	3.6	14.92	366	24	390
13.50	4.20	3.6	16.10	393	25	418
14.10	4.40	3.4	17.80	433	25	458
14.30	5.00	3.5	18.60	452	25	477
14.45	5.15	3.8	19.30	468	26	494
15.00	5.30	3.9	20.25	491	26	517
15.05	5.35	3.3	20.60	499	26	525
15.10	5.40	3.3	20.72	502	26	528
15.15	5.45	3.4	20.55	498	26	524
15.20	5.50	3.4	20.45	495	26	521
15.30	6.00	3.4	20.45	495	27	522
15.40	6.10	3.4	20.47	496	27	523
16.20	6.50	3.3	20.77	503	27	530
16.50	7.20	3.3	20.77	503	26	529
17.05	7.35	0.0	20.77	503	26	529

TABLA IX.3.8

Activación de la gel de sílice. Temperatura de activación 550 °C

Hora	Tiempo Horas, minutos	Intensidad horno A	Temperaturas			
			Termopar mV	Termopar °C	Referencia °C	Horno °C
9.45	0.00	2.0	-	-	20	20
10.50	1.05	2.4	4.45	108	21	129
11.50	2.05	2.8	8.27	203	24	227
12.45	3.00	3.2	11.89	292	25	317
13.45	4.00	3.6	16.10	393	26	419
14.55	5.10	4.0	20.00	485	26	511
15.15	5.30	3.4	21.85	528	26	554
15.20	5.35	3.4	21.67	524	26	550
15.25	5.40	3.4	21.55	521	26	547
15.30	5.45	3.4	21.47	519	27	546
15.35	5.50	3.5	21.45	519	27	546
15.45	6.00	3.5	21.50	520	27	547
16.20	6.35	3.5	21.72	525	27	552
17.00	7.15	3.5	21.65	523	27	550
17.15	7.30	0.0	21.67	524	27	551

TABLA IX.3.9

Activación de la gel de sílice. Temperatura de activación 575 °C.

Hora	Tiempo Horas, minutos	Intensidad horno A	Temperaturas			
			mV	Termopar °C	Referencia °C	Horno °C
9.30	0.00	2.0	-	-	14	14
10.30	1.00	2.4	3.85	94	14	108
11.30	2.00	2.8	8.35	205	16	221
12.30	3.00	3.2	11.68	287	18	305
13.30	4.00	3.6	15.75	385	20	405
14.30	5.00	4.0	19.92	483	21	504
15.10	5.40	3.5	22.90	553	22	575
15.15	5.45	3.7	22.85	552	22	574
15.30	6.00	3.6	22.92	553	22	575
16.00	6.30	3.6	22.97	554	23	577
16.30	7.00	3.62	23.15	559	23	582
16.45	7.15	3.62	23.00	555	23	578
17.00	7.30	3.6	23.00	555	24	579
17.10	7.40	0.0	22.92	555	24	579

TABLA IX.3.10

Activación de la gel de sílice. Temperatura de activación 600 °C

Hora	Tiempo Horas, minutos	Intensidad horno A	Temperaturas			
			mV	Termopar °C	Referencia °C	Hor °C
9.30	0.00	2.0	-	-	16	16
10.30	1.00	2.4	4.23	103	17	120
11.30	2.00	2.8	8.00	197	19	216
12.30	3.000	3.3	11.82	290	20	310
13.30	4.00	3.7	15.76	385	22	407
14.45	5.15	4.0	20.55	498	23	521
15.30	6.00	3.7	23.87	575	23	598
15.35	6.05	3.8	23.90	576	23	599
15.45	6.15	3.8	23.90	576	23	599
16.25	6.55	3.7	24.12	581	23	604
17.20	7.50	3.6	24.35	587	23	610
17.30	8.00	0.0	24.10	581	23	604

TABLA IX.3.11

Temperatura óptima de activación

Temperatura de activación °C	Superficie específica m ² /g.
450	502
475	540
500	653
525	616
550	550
575	548
600	417

La determinación de superficies específicas se realizó por el método Brunauer Emmett y Teller⁸⁵ utilizando un sortómetro para medir el volumen de nitrógeno adsorbido por la muestra.

En el Apéndice IX.5 se describe el procedimiento utilizado.

IX.3.4.3.- Tiempo de activación mínimo.

Seleccionada la temperatura de 500 °C como la óptima de activación, se trató de obtener el tiempo mínimo necesario para que aquella fuese completa. Para ello se tomaron 3 muestras del producto y se activaron a 500 °C durante los tiempos de 30, 60 y 120 minutos.

Las muestras utilizadas fueron del mismo lote con el que se hicieron las medidas de la tabla IX.3.11, pero su activación se efectuó 300 días después de su obtención, y no a los pocos días de ella como sucedió con las muestras anteriores.

Las superficies específicas obtenidas fueron: 258, 260 y 235 m²/g para las muestras activadas 30, 60 y 120 minutos respectivamente. Salta a la vista la disminución considerable de superficie activa de estas muestras con respecto a las anteriores, aún tratándose de gel del mismo lote. Se sospecha que el

tiempo transcurrido entre la precipitación del gel y su activación motivase un envejecimiento del mismo que impidiese su ulterior activación.

Para confirmar esta sospecha, se tomó una muestra de gel del mismo lote, sin activar, y se midió su superficie específica obteniéndose $227 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor es sólo 10 % inferior al valor medio de las superficies específicas de las muestras activadas, y teniendo en cuenta el error inherente a estas medidas la diferencia no es significativa. Se considera pues del máximo interés estudiar la influencia que pueden tener sobre la superficie específica de la gel de sílice, el tiempo que transcurre entre el secado y la activación del material, así como las variables propias del secado, antes indicadas.

Fué necesario por consiguiente preparar un nuevo lote de adsorbente y someterlo a una activación a 500°C durante los mismos tiempos indicados, o sea 30,60 y 120 minutos. Las superficies específicas obtenidas se indican en tabla IX.3.12, en la que se pueden apreciar también la dispersión de las medidas realizadas. No apreciándose diferencias significativas entre los 3 valores obtenidos, se consideró bastaba con media hora de tratamiento para alcanzar la actividad final del producto. Sin embargo para asegurarse de que durante la activación toda la sustancia alcanzaría la temperatura requerida, el adsorbente se activó durante 1 hora a la temperatura de 500°C .

TABLA IX.3.12

Activación de la gel de sílice. Influencia del tiempo de activación.

Tiempo de activación horas	Superficie específica, m^2/g		
	Muestra 1	Muestra 2	Valor medio
0.5	518	487	502
1.0	535	526	530
2.0	497	455	471

IX.3.4.4.- Perfil de temperatura del horno de activación

El horno empleado para activar las muestras es de mufla y de pequeñas dimen-

siones, figura IX.3.12. Este tipo de hornos presenta un fuerte gradiente de temperatura, sobre todo junto a la puerta de carga. Esta circunstancia podría falsear la activación del producto, sobre todo si el tamaño del recipiente empleado para contener al adsorbente es grande comparado con la mufla. Por ello se decidió obtener el perfil de temperaturas del horno, en estado estacionario.

Se dispusieron dos termopares en la mufla, uno en el fondo y otro en la puerta de carga. El primero se conectó a un voltímetro graduado en temperaturas, que indicaba la temperatura aproximada del horno; el segundo se conectó a un potenciómetro de precisión, desplazándolo a lo largo de la mufla para obtener el perfil de temperaturas, una vez el primer termopar indicaba que el horno había alcanzado el estado estacionario.

Se hicieron 2 recorridos con el termopar, obteniéndose los valores que se indican en la tabla IX.3.13.

TABLA IX.3.13

Perfil de temperatura del horno de mufla.

Punto	Cota cm.	Lectura Potenciómetro mV	Temperaturas	
			Temp. ambiente °C	Temp. horno °C
0	0	13.49	28	359
1	5	16.65	28	434
2	10	17.95	28	465
3	15	18.93	28	488
4	20	19.07	28	491
5	25	18.96	28	488
6	28	18.75	28	483
5	25	18.93	28	488
4	20	19.10	28	492
3	15	18.98	28	489
2	10	18.06	28	467

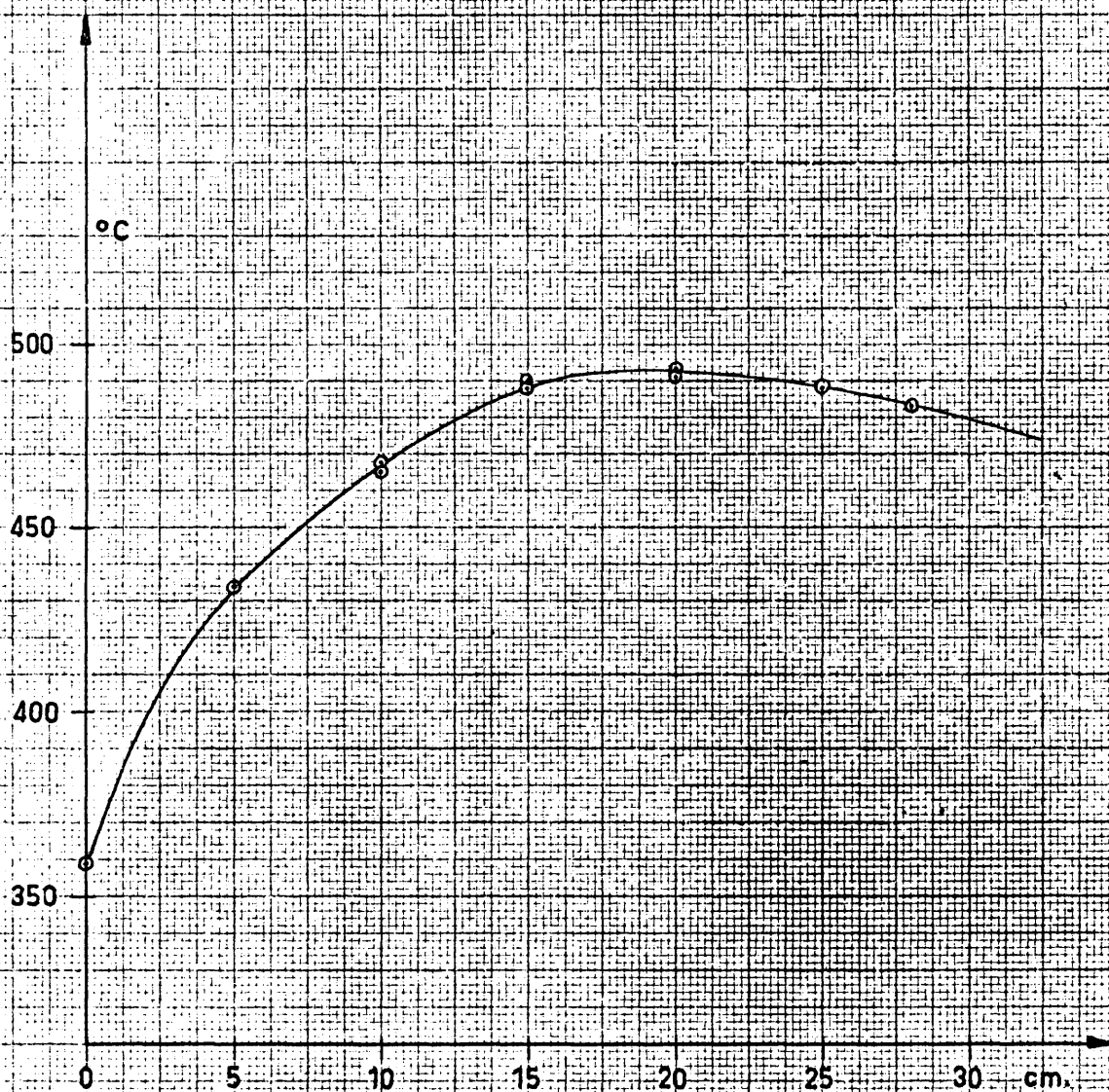
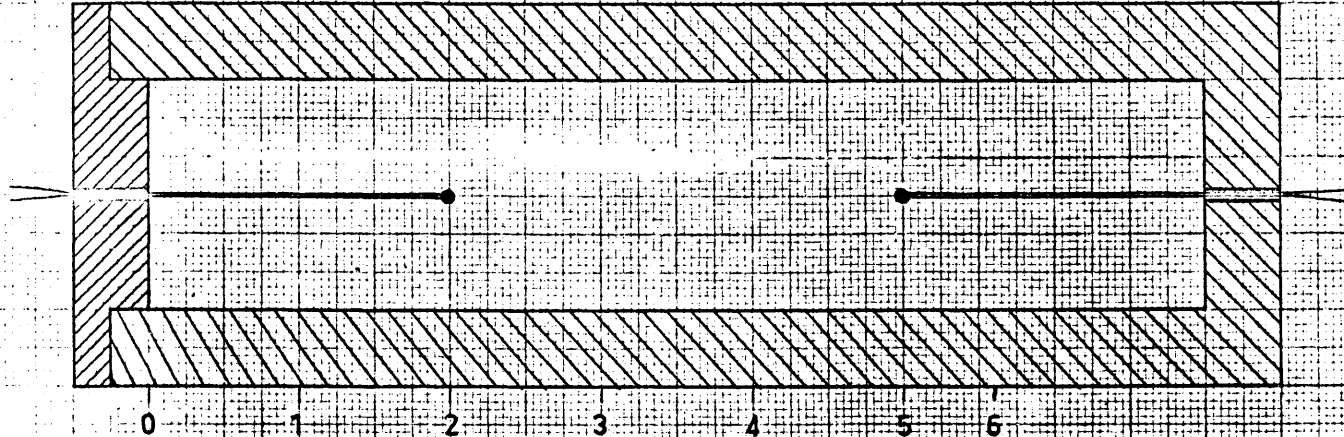


Figura IX 3.12

Representados los valores en la figura IX.3.12, se observó que la mufla presentaba una zona de unos 10 cm de longitud en la que el gradiente de temperatura era muy pequeño, y podía suponerse a temperatura uniforme, con variaciones inferiores a los $\pm 2^{\circ}\text{C}$; la zona estaba localizada entre las cotas 15 y 25.

Para la activación del gel se eligió por tanto una cápsula de unos 10 cm. de diámetro, que se colocó centrada en la zona de temperatura uniforme; sobre la cápsula conteniendo el adsorbente se situaron 2 termopares con los que se siguió el proceso de calefacción que, como en todos los casos anteriores, se desarrolló a una velocidad de 100°C/hora hasta alcanzar los 500°C , temperatura que se mantuvo constante durante una hora.

Se necesitaron dos hornadas para activar todo el adsorbente disponible.

El tiempo medio transcurrido entre el momento que se obtuvieron las esferas secas de adsorbente y el momento en que se activaron fué de unos 35 días.

IX.3.5.- Características del gel de sílice

Una vez activado el producto se procedió a su tamizado a fin de tener esferas de tamaño uniforme.

IX.3.5.1.- Tamizado. Tamaño de las esferas.

Esta operación se realizó cuidadosamente con tamices de laboratorio nuevos, pasando en cada operación una pequeña cantidad de producto. Después de la primera separación, se volvió a pasar una de las porciones por sus tamices correspondientes con el fin de evitar al máximo las cabezas y colas de cada fracción.

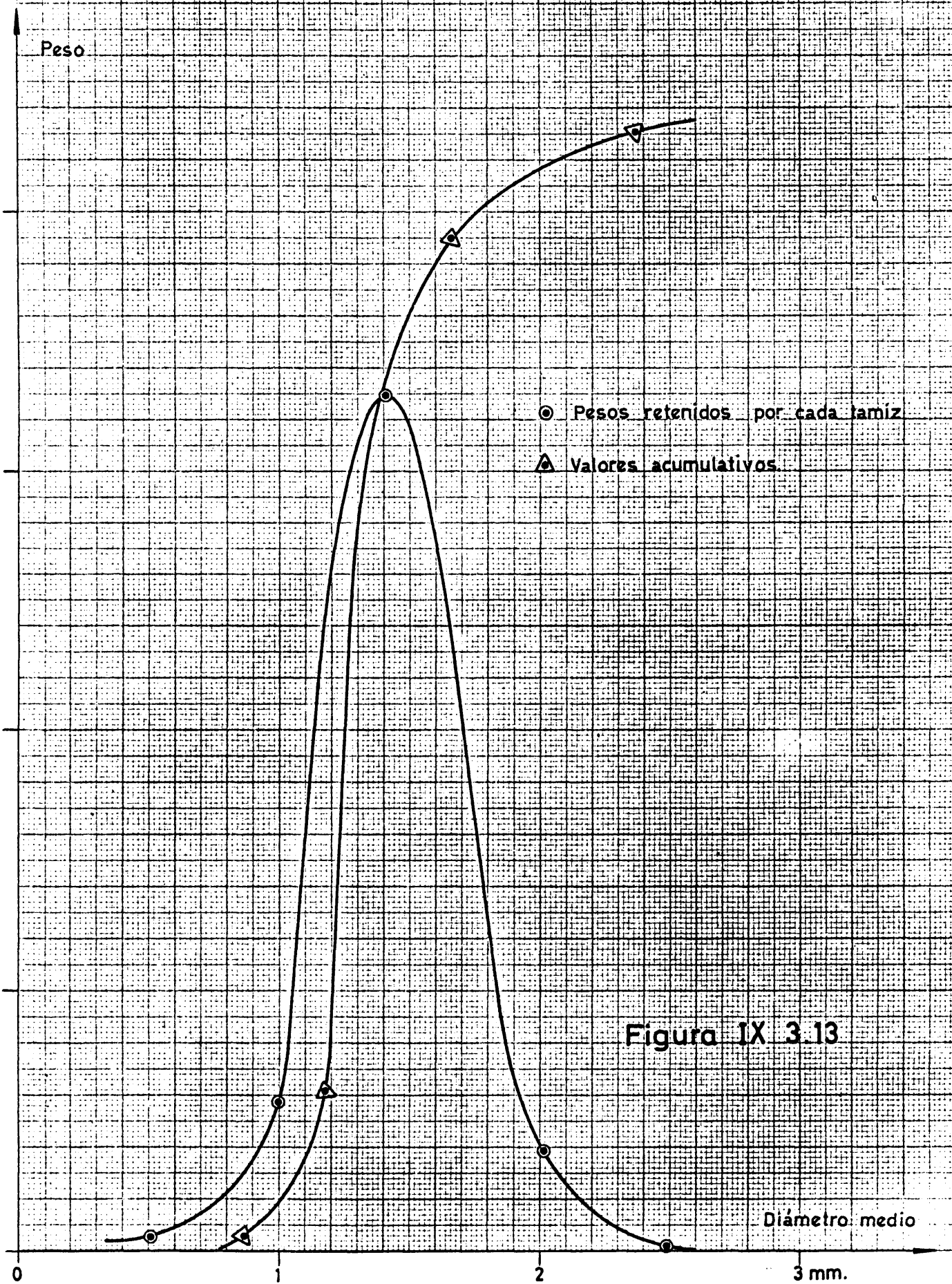
Se empleó una serie consecutiva de tamices Tyler, números 8, 10, 14 y 20. Los valores obtenidos en el análisis de tamizado, se resumen en la tabla IX.3.14.

TABLA IX.3.14

Tamiz Nº	Apertura mm.	Peso del producto, — g		Diámetro medio mm.
		Retenido por tamiz	Pasa por tam.	
8	2.36	0.67	212.22	> 2.36
10	1.65	18.67	193.55	2.00
14	1.17	163.00	30.55	1.41
20	0.83	28.13	2.42	1.00
>20	< 0.83	2.42	0.67	< 0.83

Los pesos se obtuvieron después de desgasificar las fracciones durante 5 horas a vacío y 90 °C, para que la humedad adsorbida no falseara los resultados.

En la figura IX.3.13 se representan gráficamente los resultados del análisis de tamizado. Se observa la gran selectividad de tamaños que determina el procedimiento de preparación de las esferas; éstas se agrupan alrededor del tamaño medio de 1.41 mm. de diámetro. Esta fracción fué la elegida para los ensayos de adsorción.



IX.3.5.2.- Superficie específica.

Para la toma de una muestra representativa se utilizó un equipo de desmuestre de laboratorio que disponía de seis pequeñas tolvas rectangulares unidas a un recipiente común de alimentación; 3 de las tolvas vierten el producto a derechas y 3 a izquierdas, de modo que en cada pasada se separan dos mitades del producto. Después de 4 operaciones se recogió una muestra representativa de la que se separaron cuatro porciones determinándose en todas ellas la superficie específica del producto.

El valor medio de las cuatro determinaciones, $428 \text{ m}^2/\text{g}$ fué considerado la superficie específica del producto.

IX.3.5.3.- Porosidad de las partículas.

Para determinar este parámetro se requiere conocer la densidad del sólido integrante de las esferas (prácticamente SiO_2 , con vestigios de agua combinada), y la densidad aparente de las mismas.

La determinación de la densidad del sólido se llevó a cabo en una instalación que se esquematiza en la figura IX.3.14 montada en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Se trata de un método absoluto, consistente en hacer pasar helio a un volumen conocido (tarado previamente) donde se introduce una muestra pesada del producto. Como se opera con helio queda excluida la posibilidad de adsorciones en la muestra, y además, operando a bajas presiones absolutas puede aplicarse la ley de los gases perfectos, simplificándose los cálculos.

La instalación funciona de la manera siguiente:

Se introduce una muestra del producto en el recipiente I unido a la instalación mediante una junta cónica. A continuación se hace vacío en la instalación y en la rama libre del manómetro II. En estas condiciones, se hace pasar una pequeña cantidad de helio desde el balón III a la instalación, produciendo una lectura positiva en el manómetro II. El volumen que ocupa el helio se compone de: volumen leído en la bureta IV, volumen leído en la rama izquierda del manómetro mediante una escala exterior y

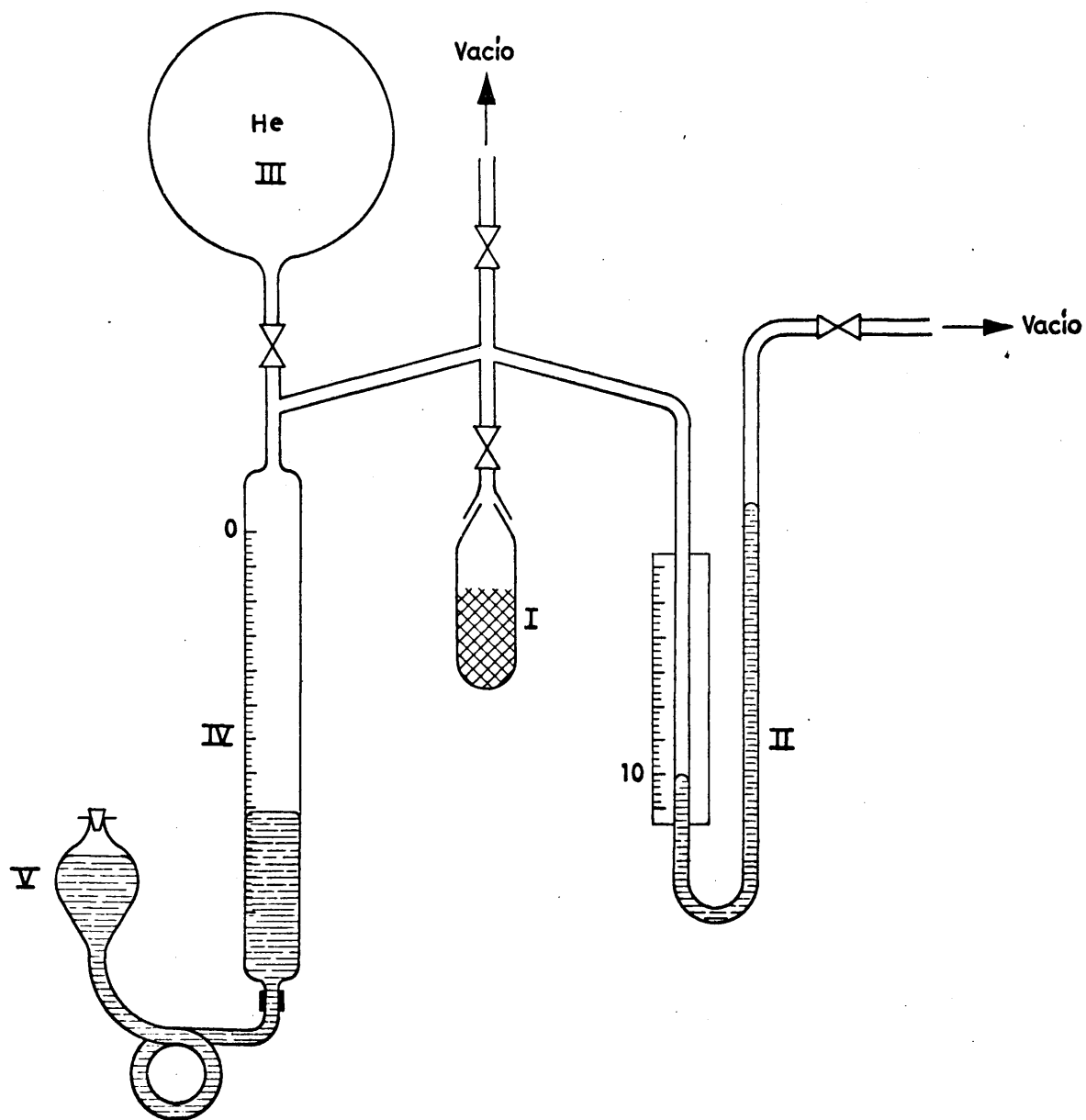


Figura IX 3.14

previo calibrado del diámetro de la misma, y el llamado volumen muerto, que comprende el recipiente I y todos los capilares entre la marca 0 de la bureta y la lectura 10 de la rama izquierda del manómetro.

Se realiza por tanto una primera lectura de la presión e indicación de la bureta, y luego, operando con el recipiente de mercurio V, se comprime el gas hasta producir unas nuevas condiciones que se anotan. Se realizan 2 ó 3 compresiones de este tipo, y aplicando la ley de los gases perfectos se calcula el volumen del gas.

Efectuando dos determinaciones, una con muestra en el recipiente I y otra estando éste vacío, se obtiene el volumen ocupado por el sólido.

En la práctica se ha operado tomando como volumen muerto de la instalación, el valor 44,42 c.c. obtenido previamente para este aparato. La lectura de la presión indicada por el manómetro II, se ha realizado siempre enrasando la rama izquierda en la cota 10, con lo que no hay que hacer correcciones al volumen muerto. El peso de la muestra desgasificada ha sido 6.2687g.

Se han realizado 3 ensayos en cada uno de los cuales se comprime 3 veces el gas, por lo que se obtienen 9 valores independientes del volumen muerto de la instalación conteniendo la muestra. Estos valores fueron: 41.26; 41.78; 42.64; 40.99; 42.13; 39.38; 40.76; 36.48; y 42.51 c.c. Eliminando el valor 36.48 que evidentemente es erróneo se obtiene un valor medio para el volumen de 41.43 c.c. con una desviación típica $\sigma = 1.07$ c.c. El volumen del sólido será por tanto $44.42 - 41.43 = 3.01$ c.c., con lo que la densidad del sólido resultó: 2.089 g/c.c.

En la bibliografía no se dan valores precisos de este parámetro sino intervalos de variación: 2.1 a 2.3 g/c.c.¹, 2.2 a 2.6 g/c.c. para la sílice amorfa y cristalina respectivamente,³ y 2.2 g/c.c, que corresponde a la sílice amorfa.⁸⁶ El valor obtenido en esta investigación está en el límite inferior de los indicados en la bibliografía; el error cometido en su determinación es considerable debido a que el volumen muerto de la instalación utilizada es elevado y se cometen errores relativos grandes al obtener el volumen del sólido, que es muy pequeño comparado con el volumen

muerto. No obstante, es evidente que la densidad del sólido debe ser inferior a 2.2 g/c.c., que es el valor correspondiente a la sílice amorfa, debido a los vestigios de agua combinada que siempre tiene la gel de sílice. La determinación de la densidad aparente de las esferas se intentó en primer lugar mediante el procedimiento del mercurio, pero los errores que se cometían eran muy elevados y resultaba una gran dispersión de resultados. Por ello se realizó una medida directa de este parámetro como sigue:

Se contaron un número grande de esferas, del orden de 200-400, y se introdujeron en una ampolla sometida durante 2 horas a vacío, y a una temperatura de 95 °C aproximadamente (agua hirviendo). Una vez desgasificadas las esferas, se enfriaba la ampolla hasta la temperatura ambiente y se pesaban las esferas en vacío, haciéndose luego una pesada de la ampolla sin las esferas y corregida al vacío. El volumen que se asigna a estas esferas es el correspondiente a suponer que todas ellas tienen un diámetro constante e igual al valor medio 1.41 mm. Los valores obtenidos figuran en la tabla IX.3.15

TABLA IX.3.15

Densidad aparente de la gel de sílice.

Número de esferas	Peso total g.	Volumen total c.c.	Densidad aparente g/c.c.
200	0.2857	0.2935	0.9732
200	0.2736	0.2935	0.9320
300	0.4593	0.4403	1.0431
300	0.4264	0.4403	0.9684
300	0.4320	0.4403	0.9811
300	0.4721	0.4403	1.0722
400	0.5902	0.5870	1.0053

El valor medio es: $\rho_p = 0.9965\text{g/c.c.}$ siendo la desviación típica $\sigma = 0.048$ que representa aproximadamente un 5 % del valor medio. Con las cifras anteriores para la densidad del sólido y densidad aparente de las partículas,

resulta un valor para la porosidad de las esferas de $\alpha_p = 0.523$. En las mismas fuentes bibliográficas citadas anteriormente se dan valores para la porosidad que oscilan entre 0.35 y 0.70, así pues el valor obtenido parece aceptable.

IX.3.5.4.- Porosidad del lecho.

Esta medida se realizó directamente, llenando varias veces un tubo de vidrio con la totalidad de las esferas disponibles de diámetro medio 1.41 mm.

El diámetro interior del tubo de vidrio medido con calibre fué 4.73 cm. La altura media del lecho después de varias medidas era de 14.7 cm., siendo el peso del adsorbente 163 g. Con estos datos resulta para la porosidad del lecho el valor $\alpha_l = 0.368$.

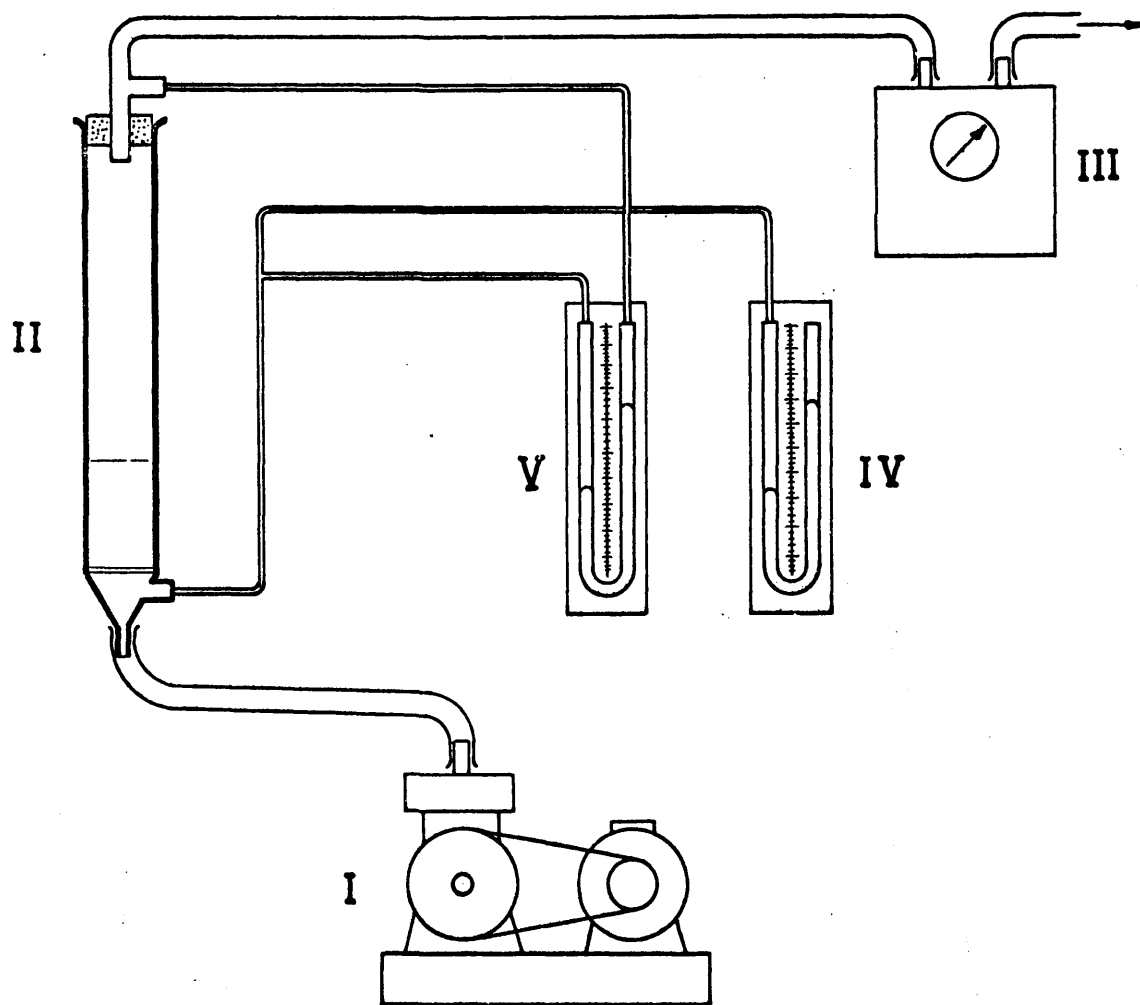


Figura IX 4.1

Apéndice IX.4.- Características de fluidización del adsorbente.

Como se indicó anteriormente, la adsorción había de llevarse a cabo con el lecho en estado fluidizado para poder garantizar la homogeneidad de propiedades del adsorbente y del gas.

Con el fin de diseñar adecuadamente la instalación de fluidización, se realizaron unos ensayos previos con aire, que se describen a continuación.

IX.4.1.- Instalación experimental.

La figura IX.4.1. reproduce la instalación empleada. En ella un compresor I envía aire hacia el tubo de fluidización II, que tiene un diámetro interior de 3.0 cm y una longitud útil de 20.0 cm.; posteriormente este tubo fué sustituido por otro del mismo diámetro pero de 30.0 cm. de longitud útil. Ambos tubos eran de vidrio y tenían soldada una placa porosa en el fondo del mismo, para soportar el lecho. La longitud útil es la distancia entre esta placa porosa y el tubo superior de salida del aire hacia el gasómetro III, previamente contréstando. Existen dos manómetros, uno de ellos, el IV, con mercurio mide la sobrepresión absoluta P_0 del aire a la entrada del tubo de fluidización; el otro el V, mide la pérdida de carga total del tubo más el adsorbente, ΔH_{t+1} , y tenía agua como líquido manométrico.

El lecho estaba formado por esferas de gel de sílice de diámetro comprendido entre 1.2 y 1.8 mm., y la altura del mismo fué de 30 mm. en unos casos, y de 50 mm. y 70 mm. en otros.

IX.4.2.- Medidas realizadas.

Se determinó primero la pérdida de carga del tubo vacío en función del caudal de aire, ya que debido a la presencia de la placa porosa, esta pérdida de carga es una fracción muy importante de la pérdida de carga total, y si no se tiene en cuenta, enmascara totalmente los resultados.

Los valores obtenidos para los dos tubos utilizados figuran en las tablas IX.4.1 y IX.4.2.

TABLA IX.4.1

Fluidización de la gel de sílice. Pérdida de carga del tubo de vacío.

Diámetro anterior del tubo = 30 mm.

Presión atmosférica = 710 mm. Hg

Temperatura ambiente = 20 °C

Longitud útil del tubo = 200 mm.

Po mm.Hg.	Vol. aire l.	Tiempo s.	Caudal (CNPT) l/h	Pérdida de carga, ΔH_t mm. H ₂ O
4	14.15	91.6	484	20
6	28.3	114.0	778	40
8	28.3	84.2	1053	60
8.5	28.3	84.0	1057	60
10	28.3	68.0	1305	80
10	28.3	67.5	1314	80
12	28.3	57.9	1531	100
12	28.3	57.4	1545	100
14.5	42.45	77.5	1716	120
16	42.45	70.0	1900	140
16	56.6	92.8	1915	140
20	56.6	84.0	2115	160
20	56.6	77.7	2285	180
22.5	56.6	76.5	2320	180
24.5	56.6	71.3	2490	200
27	56.6	67.0	2650	220
34	56.6	57.5	3090	280
39	84.9	79.5	3345	320
47	84.9	71.0	3745	378
49	84.9	70.5	3770	390

TABLA IX.4.2

Fluidización de la gel de sílice. Pérdida de carga del tubo de vacío.

Longitud útil del tubo . 300 mm

Po mm.Hg.	Vol.aire l.	Tiempo s.	Caudal (CNPT) l/h	Pérdida de carga, ΔH_t mm. H ₂ O
2	14.15	101.9	436	20
4	14.15	58.0	765	40
6.5	21.22	64.2	1035	59
9	28.3	67.6	1310	80
11	28.3	57.4	1547	100
14	42.45	76.5	1740	120
16	42.45	70.0	1900	140
18	42.45	63.0	2110	160
21	42.45	59.0	2255	180
24	56.6	72.0	2470	200
26	56.6	68.0	2610	220
29	56.6	64.0	2775	240
32	56.6	60.2	2950	260
34	7075	72.5	3060	280
36	7075	69.5	3190	300

Los valores de las tablas IX.4.1 y IX.4.2 se representan en la figura IX.4.2, en la que se aprecia que sólo para caudales muy bajos, difiere la pérdida de carga en los tubos lo que demuestra, que el factor más importante en la pérdida de carga en los tubos es la placa de vidrio poroso que sirve de soporte al lecho.

A continuación se repiten las medidas anteriores pero con el adsorbente formando un lecho de altura: 30,50 y 70 mm. respectivamente. Para el lecho de 30 mm. se empleó el tubo de 200 mm. y para los otros dos lechos el tubo de 300 mm. de largo.

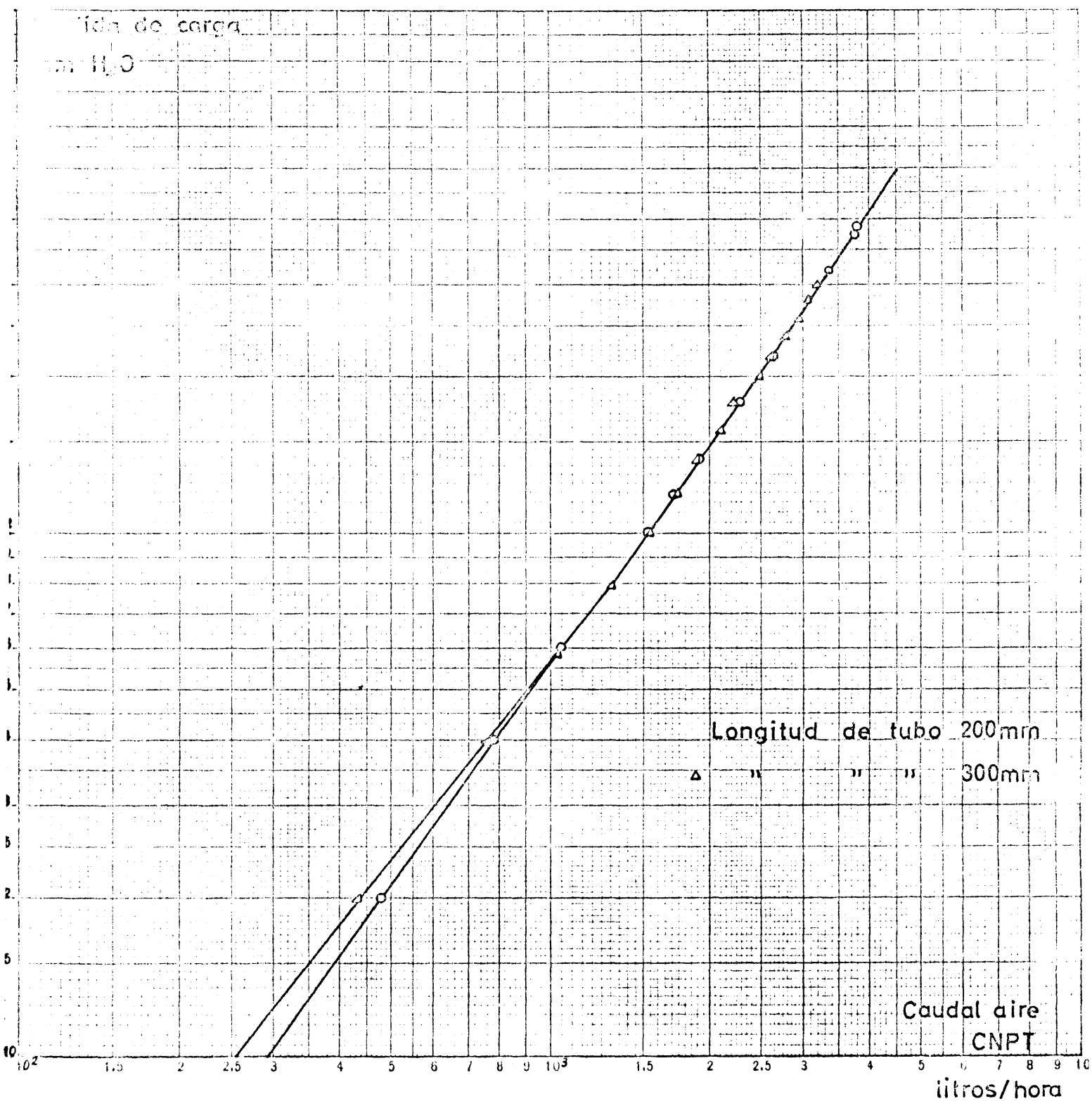


Figura IX 4.2

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla IX.4.3, en la que la última columna representa la pérdida de carga debida al lecho solamente, y se obtiene restando de la pérdida de carga total, que aparece en la columna anterior, los valores de la pérdida de carga debidos al tubo aislado, deducida de la figura IX.4.2, para el caudal de que se trate y que figura en la antepenúltima columna de la tabla.

TABLA IX.4.3

Fluidización de la gel de sílice. Pérdida de carga del lecho.

Altura de lecho mm.	Po mm.Hg.	Vol.aire l.	Tiempo s.	Caudal, CNPT l/h.	Pérdida carga ΔH_{t+1} mm. H ₂ O	Pérdida de del lecho ΔH_1 mm. H ₂ O
30	2.0	14.15	120.0	370	20	6.0
	4.0	14.15	67.5	657	40	9.2
	6.0	28.3	96.0	891	60	12.8
	8.0	28.3	100.0	855	61	16.5
	10.0	28.3	80.0	1070	81	20.5
	12.0	28.3	69.0	1240	100	25.0
	14.0	42.45	86.2	1543	121	20.0
	16.5	42.45	77.0	1730	139	19.0
	18.0	56.6	91.2	1947	160	20.0
	21.5	56.6	83.0	2140	181	19.0
	22.5	56.6	77.0	2310	200	19.0
	24.0	56.6	72.0	2460	220	20.0
	27.0	56.6	67.2	2645	240	20.0
	29.0	56.6	63.5	2800	260	19.0
	32.5	56.6	60.0	2960	280	19.0
50	35.0	56.6	57.3	3100	300	18.0
	1.5	14.15	121.8	375	20	3.8
	3.0	14.15	78.5	565	40	13.0
	5.0	21.22	82.5	807	60	17.0

TABLA IX.4.3 (Continuación)

Altura de lecho mm.	Po mm.Hg	Vol.aire l.	Tiempo s.	Caudal, CNPT l/h.	Pérdida carga ΔH_{t+1} mm. H ₂ O	Pérdida de ΔH_g mm. H ₂ O
50	7.5	21.22	66.7	998	80	24.0
	10.0	21.22	55.0	1210	100	29.0
	11.5	28.3	64.4	1378	120	34.0
	14.0	28.3	55.0	1614	140	33.0
	17.0	35.37	61.2	1810	160	33.0
	20.0	42.45	66.7	1995	180	33.0
	21.0	42.45	61.3	2170	200	33.0
	24.0	56.6	76.1	2330	220	35.0
	26.0	56.6	70.6	2515	240	35.0
	29.0	56.6	66.4	2675	260	36.0
	32.0	56.6	63.4	2800	280	38.0
	34.0	56.6	60.3	2945	300	40.0
	1.0	14.15	193.0	230	19	10.2
	3.0	14.15	92.5	480	40	17.8
70	4.5	14.15	68.5	648	60	27.0
	6.0	14.15	54.5	814	80	36.5
	8.0	14.15	45.6	972	100	46.0
	10.0	14.15	34.3	1293	120	41.0
	12.0	14.15	30.0	1480	140	45.0

TABLA IX.4.3 (Continuación)

Altura de lecho mm.	Po mm.Hg.	Vol.aire l.	Tiempo s.	Caudal,CNPT l/h.	Pérdida carga ΔH_{t+1} mm. H_2O	Pérdida de del lec ΔH_e mm. H_2O
70	15.0	28.3	52.3	1695	160	44.0
	18.0	28.3	46.8	1895	180	44.0
	20.0	28.3	43.0	2065	200	46.0
	22.0	28.3	39.8	2230	220	45.0
	24.0	42.45	57.6	2310	223	42.0
	25.0	42.45	54.7	2430	240	44.0

Los valores obtenidos se representan en la figura IX.4.3.

Los valores de la pérdida de carga del lecho fluido, vienen dados por la ecuación:

$$\Delta p = L (1 - \epsilon) (\rho_p - \rho) \quad (A-2)$$

en la que Δp es la pérdida de carga del lecho, L su altura y ϵ la porosidad en el momento de la fluidización incipiente. ρ_p es la densidad de las partículas y ρ la densidad del aire; todas las magnitudes expresadas en un sistema coherente de medidas.

La porosidad del lecho se ha determinado experimentalmente, y su valor ha sido $\epsilon = 0.385$. La densidad aparente del sólido, también se midió experimentalmente, según se ha indicado en el apartado IX.3.5.3, y su valor fué

$\rho_p = 1.05$ g/c.c. Finalmente, la densidad del aire se calculó para las condiciones de experimentación, es decir, a una sobrepresión media de 14 mm. de Hg. sobre la atmosférica, o sea, a 20 °C de temperatura y 728 mm. de Hg. de presión; su valor resultó $\rho = 0.00115$ g/c.c.

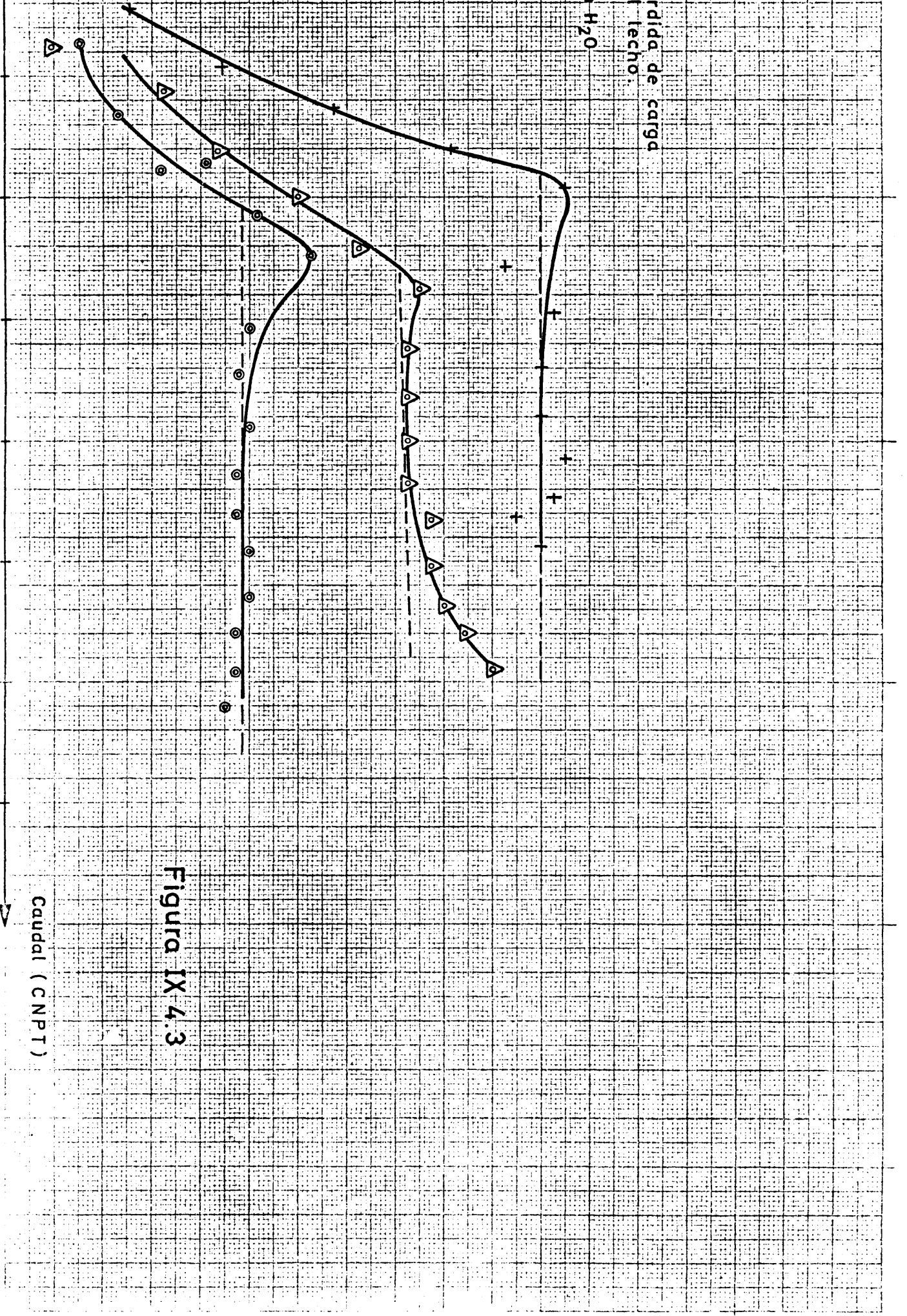
Por tanto de A-2 se deduce

$$\Delta p = 0.6455 L$$

Para las alturas de lecho ensayadas, resultan los valores de Δp que figuran en la tabla IX.4.4:

TABLA IX.4.4

Altura de lecho, L cm.	Pérdida de carga, Δp cm. H ₂ O
3.0	1.94
5.0	3.23
7.0	4.25



Valores coincidentes con los experimentales, máxime si se tienen cuenta las fuertes discrepancias que se encuentran en la bibliografía entre los valores experimentales y los calculados según la fórmula (A-2)⁸⁷. Para el cálculo de la velocidad incipiente de fluidización, se utilizó la ecuación de Leva.⁸⁸

$$G_{mf} = 688 D_p^{1.82} \frac{(\rho(\rho_p - \rho))^{0.14}}{\mu^{0.88}} \quad (A-3)$$

en la que G_{mf} es el gasto másico por unidad de superficie en el punto de fluidización incipiente, expresado en, lb/h. ft², ya que la ecuación no es adimensional debido a la constante numérica. El resto de las magnitudes deben expresarse en unidades coherentes, excepto la viscosidad expresada en centipois. En la citada obra de Leva, la ecuación (A-3) está resuelta mediante un ábaco; trabajando con el mismo, si se toma el valor anterior para la densidad del sólido $\rho_p = 65.5 \text{ lb/ft}^3$, y para el aire en las condiciones de experimentación se toman la densidad $\rho = 0.0717 \text{ lb/ft}^3$ y viscosidad $\mu = 0.018 \text{ cpois}$, como el diámetro de las partículas es $D_p = 0.059 \text{ in.}$, resulta $G_{mf} = 500 \text{ lb/h.ft}^2$, que corresponde a un caudal de aire para la fluidización incipiente de 1335 l/h. en CNPT. Este caudal representa una velocidad lineal crítica de 52.5 cm/s. Los valores obtenidos experimentalmente de la figura IX.4.3 oscilan entre 900 y 1300 l/h, siendo por tanto la concordancia muy buena, sobre todo si se tiene en cuenta que Leva toma como caudales para la fluidización incipiente, los valores obtenidos como intersección de las curvas de pérdida de carga en lecho fijo y lecho fluidizado, aumentados un 10 %.

Para aplicar los resultados de estos ensayos a otras condiciones de trabajo, la ecuación (A-3) indica cómo hacerlo al tener en cuenta las variaciones en las propiedades físicas del fluido y en el tamaño de las partículas. Se tomará en este trabajo como parámetro representativo del tamaño de las partículas, el diámetro D_p^2 , y como parámetro representativo de las propiedades físicas, la relación $\frac{\rho(\rho_p - \rho)}{\mu}$. El cambio de los exponentes con respecto a los de la ecuación (A-3) está justificado por ser muy próximos a ellos, y además porque en otras correlaciones similares a la de Leva, aparecen estos exponentes ligeramente distintos; así Miller⁸⁹ emplea D_p^2 y $\frac{\rho^{1.1}(\rho_p - \rho)^{0.9}}{\mu}$ y Johnson⁹⁰ D_p^2 y $\frac{\rho(\rho_p - \rho)}{\mu}$.

Apéndice IX.5.- Medida de superficies específicas.

IX.5.1.- Método de medida.

Al ser la gel de sílice un adsorbente con tamaño de poros relativamente grandes, sirve el nitrógeno como gas adsorbente, y se puede seguir el método volumétrico BET⁸⁵ para determinar la superficie activa.

Los materiales a los que se puede aplicar este método de medida, deben tener una isoterma de adsorción en forma de S tumbada horizontalmente, en las que aparece un tramo casi rectilíneo, coincidente con la zona de inflexión. La gel de sílice, cuando adsorbe nitrógeno, da una isoterma de ese tipo.

La ecuación que reproduce las isotermas de esta forma es del tipo

$$V = \frac{v_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (A-4)$$

en donde V es el volumen de N₂ adsorbido en condiciones normales, p la presión parcial del gas, p₀ la presión de saturación del N₂ a la temperatura a la que se verifica la adsorción y v_m y C son dos parámetros.

Para Brunauer, Emmet y Teller, el significado de v_m es el volumen de N₂ necesario para cubrir toda la superficie activa del material con una capa monomolecular. El método de medida se basa en la teoría de dichos autores, según la cual la adsorción se verifica acumulando sucesivas capas de moléculas sobre la superficie activa. La ecuación (A-4) reproduce muy bien los resultados experimentales cuando el adsorbente se encuentra en esta situación de formación de multicapas.

Al comienzo de la adsorción, cuando la presión parcial del adsorbato es muy pequeña y se está formando la primera capa, se obtienen desviaciones de la ecuación teórica. Es alrededor del punto en que se completa la primera capa, o "punto B" como lo llamaron arbitrariamente los autores, cuando la ecuación se adapta mejor a los valores experimentales.

Por otra parte, cuando la presión parcial del adsorbato aumenta por encima de ciertos límites, tienen lugar fenómenos de condensación capilar que no prevé la teoría, por lo que la ecuación no reproduce bien los resultados experimentales.

Como conclusión, la ecuación (A-4) se aplica con garantía para valores de la presión parcial reducida p/p_0 comprendidos entre 0.05 y 0.50.⁹¹

La ecuación (A-4) se aplica reagrupando términos de la siguiente forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - p)} = \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v_m C} \quad (A-5)$$

según la cual, si se representa $\frac{P}{V(P_0 - p)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ resultará una recta. Determinadas la pendiente m y la ordenada en el origen b de dicha recta:

$$m = \frac{C - 1}{v_m C} ; \quad b = \frac{1}{v_m C} \quad (A-6)$$

se obtiene fácilmente el valor de v_m :

$$v_m = \frac{1}{m + b} \quad (A-7)$$

Comocido este volumen hay que aceptar alguna hipótesis sobre el modo cómo se ordenan las moléculas de N_2 adsorbidas en la superficie del adsorbente. En la hipótesis más simplista se razona diciendo que si una molécula tiene una sección recta A , la superficie activa S_g será:

$$S_g = \frac{v_m}{V_M} N_A A \quad (A-8)$$

en donde V_M es el volumen molar del nitrógeno en las mismas condiciones en las que se expresa v_m y N_A el número de Avogadro.

Para calcular A , Emmett y Brunauer⁹² supusieron que las moléculas de N_2 adsorbidas adoptaban la disposición más compacta posible, siendo su forma completamente esférica. En estas condiciones, el área asociada a cada molécula sería la del cuadrado circunscrito al círculo máximo.

El radio de las moléculas sería:

$$R_M = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{M}{N_A \rho}\right)^{1/3} \quad (A-9)$$

representando por M la masa molecular del nitrógeno y por ρ la densidad del mismo a la temperatura a la que se mide la superficie.

El área A asociada con una molécula sería pues:

$$A = (2R_M)^2 = 4 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{M}{N_A \rho}\right)^{2/3} = 1.54 \left(\frac{M}{N_A \rho}\right)^{2/3} \quad (A-10)$$

A la temperatura del nitrógeno líquido, a la cual se suelen realizar usualmente las medidas, la densidad del nitrógeno es $\rho = 0.808 \text{ g/c.c.}$ Sustituyendo en la ecuación (A-10) resulta teóricamente para A:

$$A = 23.9 \times 10^{-16} \text{ cm.}^2$$

Al emplear este valor en la ecuación (A-8) resultaban valores de la superficie S_g mucho más elevados que los obtenidos por otros métodos, concretamente por el método del "punto B" en los casos en que este método era aplicable. Por ello Emmett y Brunauer decidieron emplear un valor más pequeño para el coeficiente de la ecuación (A-10). En vez de 1.54, propusieron el valor 1.09, con lo que el valor de A para el nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido resulta:

$$A = 16.2 \times 10^{-16} \text{ cm.}^2$$

Empleando este valor, la ecuación (A-8) aplicada al N_2 da para S_g la expresión:

$$S_g = 4.37 \times 10^4 v_m \text{ cm.}^2/\text{g.} \quad (A-11)$$

Estas incertidumbres determinan que el método BET no sea un método de medida absoluto de superficies activas, sino que conduce a unos valores de referencia buenos para comparar diversos adsorbentes. En cuanto a la reproducibilidad del método, hay que notar que las medidas realizadas con

gran cuidado, por personal experto, en un mismo aparato, presentan una dispersión del 2 %. En cambio, una misma muestra de adsorbente, medida en dos laboratorios distintos, con el mismo tipo de aparato, da valores que pueden diferir en un 5 %.⁹³ En nuestro caso concreto, la dispersión es mucho mayor debido a que los pesos de las muestras son muy pequeños, del orden de 0.01 - 0.02 g., y se cometen errores relativos grandes en las pesadas ya que el recipiente empleado para la desgasificación y pesada de muestras es muy pesado, como se verá a continuación.

IX.5.2.- Aparato utilizado.

El aparato utilizado es el denominado "Sorptometer" por el fabricante "Perkin-Elmer".

Consta esencialmente⁹⁴ de una sección para la adsorción-desorción del gas adsorbato en la muestra, y otra para la medida de la cantidad de gas adsorbida-desorbida. La operación se realiza prácticamente a la presión atmosférica.

La figura IX.5.1 reproduce el esquema del aparato.

Dos botellas, una de gas portador, no adsorbible, y otra de gas adsorbible (adsorbato) proporcionan sendas corrientes de gas a baja presión a través de los respectivos reductores de presión. Los gases pasan por sendos filtros-desecadores I y luego su presión es reducida de nuevo por medio de los reductores finos de membrana II, de modo que la presión de salida indicada en los manómetros III es sólo del orden de las decenas de centímetros de agua. Las conducciones de gas son de tubo de cobre de 6 mm. de diámetro interior. A continuación los gases pasan por restricciones IV formadas por tubo capilar de 0.25 mm. de diámetro interior, con objeto de obtener caudales de gas del orden de los centímetros cúbicos por minuto con las sobrepresiones indicadas anteriormente.

La longitud de capilar en el gas adsorbato es mucho mayor que la del gas portador, ya que la proporción del primero debe ser sólo del orden del 20 % en la mezcla.

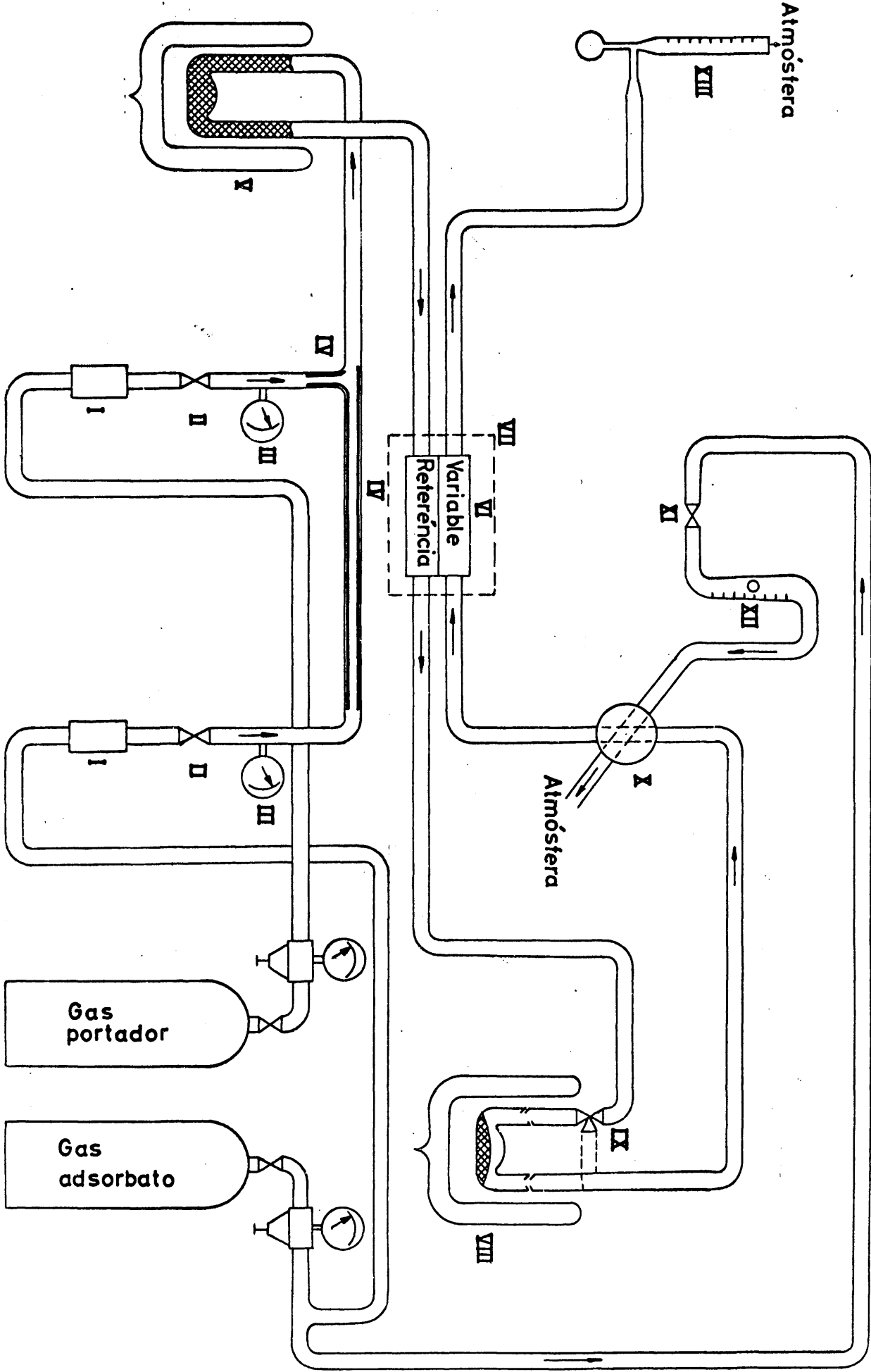


Figura IX 5.1

La mezcla de gases pasa a una trampa fría V a la temperatura del aire o nitrógeno líquido, en la cual hay además un relleno de lana de vidrio para eliminar las partículas sólidas.

El gas limpio y seco pasa luego por el lado de referencia de la celda de detección VI, que está sumergida en un baño de agua VII a la temperatura ambiente. La celda de detección consta de 4 resistencias eléctricas de wolframio de hilo fino, bobinadas sobre un alma, y sumergidas en la corriente gaseosa. Las resistencias se montan en puente de Wheatstone, y se toman como referencia dos de ellas en posición opuesta. Las otras dos son de resistencia variable.

La mezcla pasa luego por la celda de adsorción VIII la cual puede enfriarse a voluntad poniendo o retirando un Dewar con el líquido frigorífico. La llave IX es de 3 vías y permite derivar la mezcla de gases cuando la celda de adsorción se encuentre retirada.

A continuación, el gas pasa por una válvula de inyección X que permite, o bien el paso de esta corriente de gas, o bien la inyección de un volumen perfectamente medido de gas adsorbato y que procede de una corriente derivada, en la que se asegura pureza del gas inyectado manteniendo permanentemente una purga de gas a la atmósfera mediante la válvula de aguja XI y el rotámetro XII. Pasa la corriente gaseosa posteriormente por el lado variable de la celda de detección y es expulsado a la atmósfera a través de un medidor de caudal del tipo de película jabonosa XIII.

Todo el sistema descrito pertenece al equipo de adsorción-desorción sirviendo la celda de detección como elemento de conexión con el sistema para la medidá de gas adsorbido, que se esquematiza en la figura IX.5.2.

Una batería de 6V alimenta el puente de Wheatstone a través de un interruptor I y de un inversor de polaridad II.

La corriente total que atraviesa el puente se controla mediante el potenciómetro III, y el punto de equilibrio del puente se obtiene con el potenciómetro IV. Este punto de equilibrio se alcanza cuando por los compartimentos de referencia y variable de la celda de detección pasa un mismo gas y a la misma

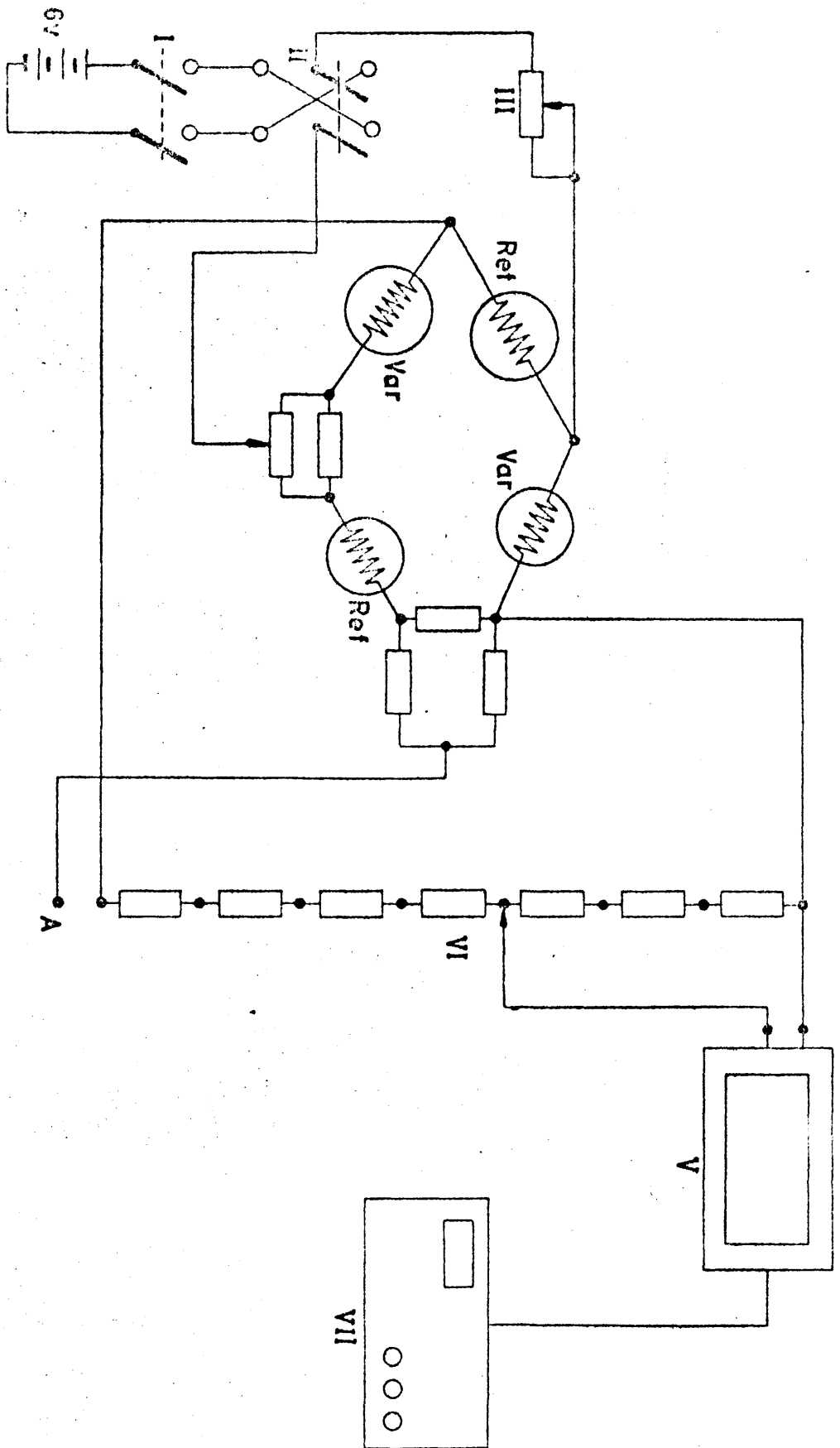


Figura IX 5.2

velocidad; entonces las 4 resistencias de wolframio son iguales y se encuentran a la misma temperatura. Cuando el gas que pasa por el compartimento de las resistencias variables tiene una composición distinta al que pasa por el otro compartimento de referencia, la disipación del calor en las resistencias variables se realiza a otra temperatura de equilibrio que las de las resistencias de referencia. Al variar la temperatura, varía el valor de la resistencia y se desequilibra el puente; con el montaje de 2 pares de resistencias en oposición, el desequilibrio se duplica respecto al caso en que sólo hubiera una resistencia de cada clase.

El desequilibrio del puente se registra en el potenciómetro V, al cual va unido un atenuador VI, de modo que se pueden obtener 7 sensibilidades.

Cuando la señal del registrador se toma del punto A, se obtiene una tensión que es proporcional a la intensidad que circula por una de las ramas del puente, y ésta sirve para que se controle la intensidad total del puente a un valor adecuado, mediante el potenciómetro III.

Al igual que se hace en cromatografía de gases, se admite aquí que, si la mezcla gaseosa que pasa por dos compartimentos es distinta, debido a que varía la proporción de uno de los componentes, la indicación del potenciómetro es proporcional a la diferencia de concentraciones, de modo que la diferencia en valor absoluto de la cantidad de gas que ha pasado por ambos compartimentos será la integral, o sea el área de la gráfica obtenida en el registrador. Esto que es cierto en primera aproximación, sirve para calibrar el aparato, haciendo que una cantidad de gas calibrada previamente, e introducida mediante el sistema X,XI,XII, de la figura IX.5.1, produzca una determinada gráfica cuya área es proporcional al volumen conocido, con lo que queda determinado el factor de calibrado. La falta de proporcionalidad anteriormente citada aparte de la gran cantidad de parámetros que afectan el desequilibrio del puente: temperatura ambiente, caudal de gas, presión... etc., hacen que este factor de calibrado deba ser determinado cada vez que se realiza una medida, bien antes o después de la misma.

El área de la traza del registrador, se obtiene automáticamente mediante el integrador VII, el cual consta de un servomotor cuya velocidad de rota-

ción es proporcional a la desviación de la aguja del registrador, o sea al desequilibrio del puente. Un contador de revoluciones dará por tanto una cifra que será igual al producto de la velocidad de rotación por el tiempo, o sea proporcional al área de la traza registrada.

Para cada determinación experimental, se mide la presión de saturación del nitrógeno puro a la temperatura del baño utilizado. La operación se lleva a cabo en el manómetro de condensación de la figura IX.5.3, que tiene una longitud total de aproximadamente 1 m. Una rama del medidor está evacuada a un vacío elevado, mientras que la otra está llena de nitrógeno muy puro a una presión absoluta de alrededor de 900 mm. de Hg. Esta segunda rama termina en un ensanchamiento superior de unos 200 c.c. de volumen, y tiene una tubuladura lateral terminada en un pequeño bulbo de 10 a 15 c.c. de volumen. Este bulbo se sumerge en el baño de nitrógeno líquido empleado como refrigerante, cuya temperatura en general será inferior a -194.3°C que es la temperatura de saturación correspondiente a la presión de llenado del manómetro, como se aprecia en la figura IX.5.4. Por tanto en el bulbo comenzará a condensar nitrógeno hasta que la presión del gas disminuya al valor de equilibrio con el baño refrigerante; esta presión se lee directamente en el manómetro y será el valor p_0 a emplear en las ecuaciones.

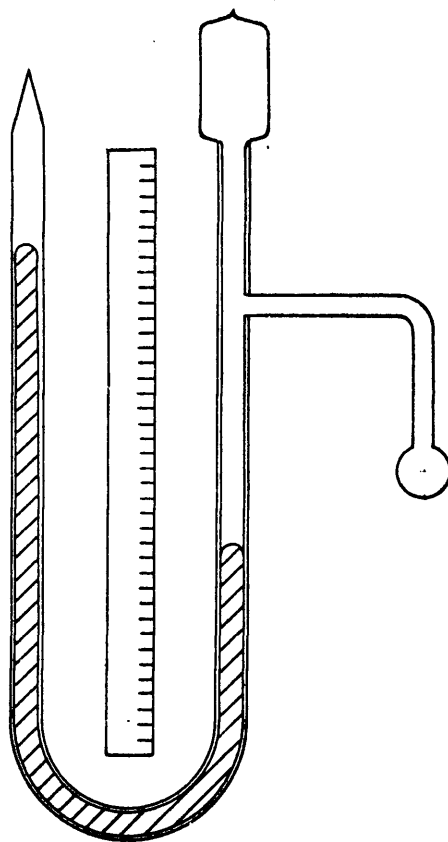


Figura IX 5.3

IX.5.3.- Procedimiento operativo.

La muestra de gel de sílice se coloca en el recipiente de vidrio que forma la celda de adsorción (VIII, figura IX.5.1). Se inserta este recipiente en un horno, y se conecta a una botella de helio, con lo que se inicia el proceso de desgasificación de la muestra en atmósfera de helio. La desgasificación se realiza a 150°C durante 4 horas. Después de desgasificada, se tapan los extremos del recipiente de vidrio, para mantener en él la atmósfera de helio, y se pesa la muestra una vez enfriada. Los pesos de las muestras oscilan entre 0.01-0.02 g.

A continuación se coloca el recipiente con la muestra en el circuito de adsorción de gases descrito en la figura IX.5.1, manteniendo el conjunto a la temperatura ambiente y haciendo pasar sobre la muestra una corriente de la mezcla gaseosa helio-nitrógeno. En estas condiciones, la muestra del gel adsorbe la cantidad de nitrógeno correspondiente a la temperatura ambiente y a la presión parcial del gas en la mezcla.

El caudal de helio suele oscilar alrededor de 20 c.c./min. y el de nitrógeno alrededor de 5 c.c./min., obteniendo este último por diferencia entre el caudal total y el de helio, que se miden sucesivamente en el medidor XII de la figura IX.5.1. Esta proporción de mezcla supone una presión parcial del nitrógeno de alrededor de 0.2.

En estas condiciones estacionarias, la celda de detección tiene una salida nula, que define la línea de base del registrador. Cuando ésta es perfectamente horizontal, se enfría bruscamente la muestra con nitrógeno líquido, contenido en un vaso Dewar. A esta temperatura tan baja, la cantidad de nitrógeno adsorbido en la gel de sílice, en equilibrio con la mezcla gaseosa indicada, es mucho mayor que la cantidad correspondiente a la temperatura ambiente; por tanto la mezcla se empobrece en nitrógeno al pasar sobre la muestra, hasta que se satura ésta, produciendo en el registrador un pico de adsorción.

Cuando se alcanza de nuevo el estado estacionario, la muestra de gel está saturada de nitrógeno, y entonces se retira el baño frío de la misma, dejándola a la temperatura ambiente. De nuevo se cambia la composición de la mez

cla gaseosa, enriqueciéndose en nitrógeno que se desprende de la muestra hasta alcanzar el estado estacionario primitivo. Se produce con ello un pico de desorción en el registrador, cuya área debe ser igual a la del pico de adsorción. Con las composiciones de mezcla citadas anteriormente, se obtiene una presión parcial reducida del nitrógeno, p/p_o , cuyo valor viene expresado por:

$$\frac{p}{p_o} = \frac{\frac{Q_N}{Q_T} P_{at}}{p_o} \quad (A-12)$$

siendo Q_N y Q_T los caudales de nitrógeno y total de la mezcla; P_{at} la presión atmosférica, que en Madrid oscila alrededor de 710 mm. de Hg. y p_o la presión de saturación del nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido utilizado. Teóricamente p_o debiera ser igual a la presión atmosférica, pero el nitrógeno líquido industrial utilizado no es puro, ya que ordinariamente contiene algo de oxígeno, por lo que su temperatura es superior a la temperatura de saturación correspondiente a la P_{at} en la figura IX.5.4. La curva de saturación del nitrógeno tiene una pendiente muy elevada, por lo que variaciones muy pequeñas de la temperatura influyen mucho en la presión de saturación, como se aprecia en la figura IX.5.4, en la que se observa que 1 °C de temperatura produce una variación de unos 90 mm. de Hg. en la presión de saturación.

Con ello resultan valores de la presión parcial reducida, del orden de 0.20-0.25 que caen dentro de la zona en la que se cumple bien la ecuación BET de las isothermas, como se indicó anteriormente.

Después de obtenidos los picos de adsorción y desorción, se introduce en la mezcla gaseosa a través del sistema X,XI,XII de la figura IX.5.1, un volumen perfectamente calibrado de nitrógeno; este volumen produce un pico en la gráfica que equivale a la adsorción o desorción de esa cantidad justa de gas.

Para calcular el volumen de gas adsorbido por la muestra se elige el área del pico de desorción, pues parece ser que da resultados más uniformes, sirviendo el área del pico de adsorción como contraste. El pico producido por el volumen conocido de gas sirve para calibrar el aparato, pues co

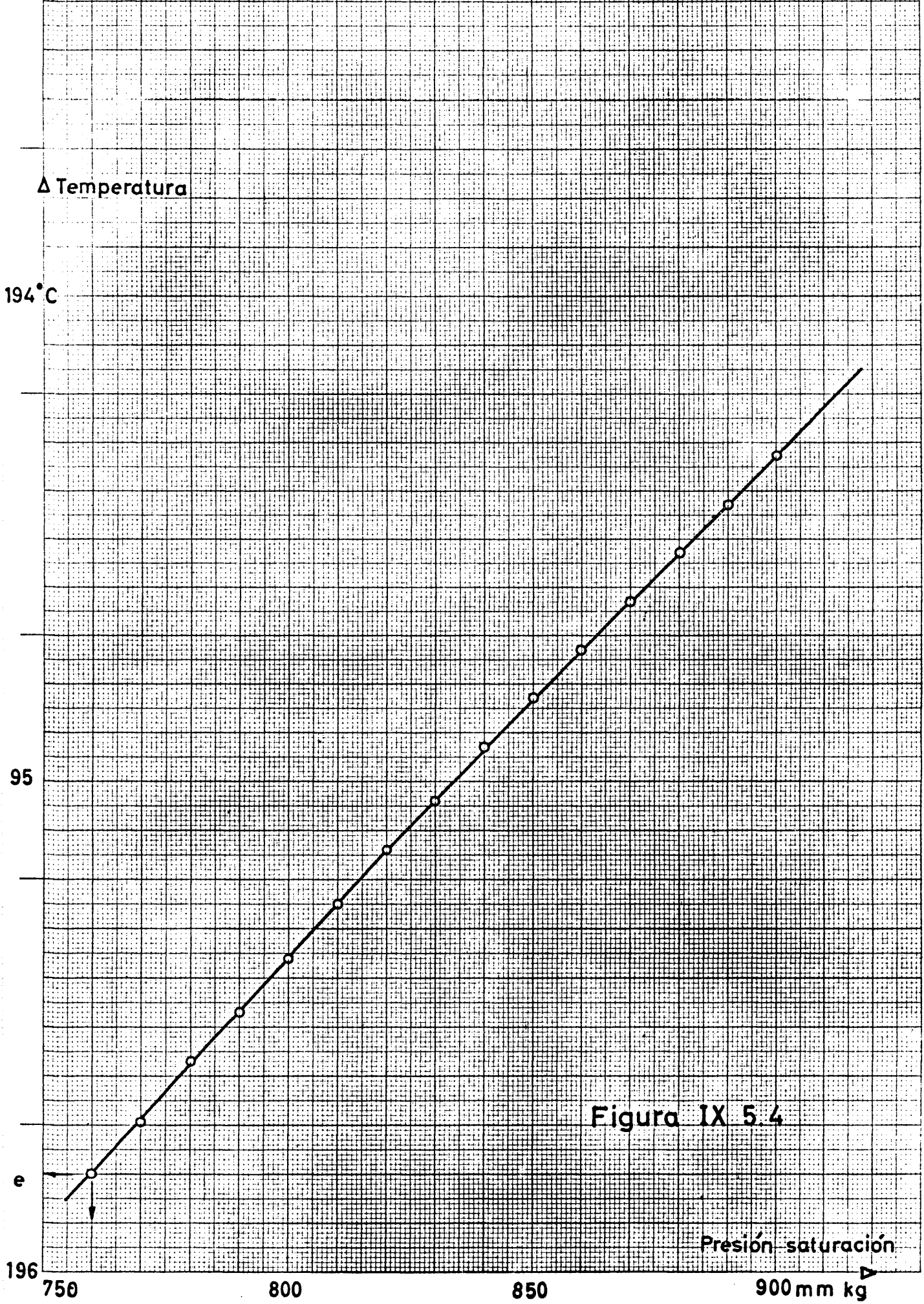


Figura IX 5.4

mo se indicó anteriormente, se admite proporcionalidad entre las áreas de curvas y las cantidades de gas adsorbidas.

El procedimiento más riguroso exige la obtención de varios puntos, de ordinario 3, para representar la ecuación (A-5); estos otros puntos se obtienen para valores aproximados de la presión parcial reducida de 0.1 y 0.15. No obstante, en algunas ocasiones se han realizado los cálculos suponiendo que la ordenada en el origen b , es cero, con lo que basta la obtención de un solo punto. Los errores que se cometen con esta simplificación no suelen ser superiores al 5 %, por lo que en muchos casos, en que no es necesaria una gran precisión, se adopta este método.

Apéndice IX.6.- Resolución de las ecuaciones simplificadas de transferencia de materia.

El sistema de ecuaciones a resolver es el formado por las (42), (50), (51) y (52), que reproducimos aquí:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (A-13)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{3W \alpha_p D_1}{V \rho_p r_o} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad (A-14)$$

$$k_g \left(\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} - \alpha_p c \right) = \alpha_p D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad (A-15)$$

$$c = c_o ; \quad C = C_o \text{ para } t = 0 \quad (A-16)$$

en donde se han recogido los dos parámetros D_1 y k de la (42) en uno nuevo:

$$\beta = \frac{1+k}{D_1} \quad (A-17)$$

Definiendo la transformación de Laplace de las funciones $c(r,t)$ y $C(t)$ de la siguiente forma:

$$\mathcal{L} \{ c(r,t) \} = f(r,s) ; \quad \mathcal{L} \{ C(t) \} = F(s) \quad (A-18)$$

y transformamos la ecuación (A-13) se tiene:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} = \beta (sf - c_o) \quad (A-19)$$

que es una ecuación diferencial lineal de segundo orden, ya que f es solo función de r , pues s es el parámetro de transformación.

La solución de la parte homogénea de la ecuación (A-19) se obtiene tomando como variable independiente:

$$r' = r \sqrt{-\beta s} \quad (A-20)$$

con lo que la parte homogénea de la ecuación queda:

$$-\beta s \frac{d^2 f}{dr'^2} + \frac{2 \sqrt{-\beta s}}{r} \frac{df}{dr'} - \beta s f = 0$$

Dividiendo por $-\beta s$:

$$\frac{d^2 f}{dr'^2} + \frac{2}{r'} \frac{df}{dr'} + f = 0 \quad (A-21)$$

Haciendo el siguiente cambio de variable:

$$u = f r' \sqrt{-\beta s} \quad (A-22)$$

$$\frac{df}{dr'} = \frac{1}{\sqrt{-\beta s} r'} \frac{du}{dr'} - \frac{1}{\sqrt{-\beta s} r'^2} u$$

$$\frac{d^2 f}{dr'^2} = \frac{1}{\sqrt{-\beta s} r'} \frac{d^2 u}{dr'^2} - \frac{2}{\sqrt{-\beta s} r'^2} \frac{du}{dr'} + \frac{2}{\sqrt{-\beta s} r'^3} u$$

y sustituyendo en (A-21), queda la ecuación

$$\frac{d^2 u}{dr'^2} + u = 0 \quad (A-23)$$

cuya solución general es:

$$u = C_1 \cos r' + C_2 \sin r'$$

Deshaciendo los cambios de variable (A-20) y (A-22), la solución queda:

$$f = \frac{1}{\sqrt{-\beta s} r} (C_1 \cos \sqrt{-\beta s} r + C_2 \sin \sqrt{-\beta s} r) \quad (A-24)$$

La solución particular de (A-19) es muy sencilla:

$$f = \frac{c_0}{s} \quad (A-25)$$

con lo que la solución general de la ecuación es:

$$f = \frac{1}{\sqrt{-\beta s} r} (C_1 \cos \sqrt{-\beta s} r + C_2 \sen \sqrt{-\beta s} r) + \frac{c_0}{s} \quad (A-26)$$

Para determinar C_1 y C_2 hay que aplicar condiciones de contorno y condiciones límites. Una de ellas es muy sencilla y consiste en evaluar la función f para $r = 0$. Como el seno y coseno son funciones acotadas en todo el campo, y la función f ha de ser finita en el centro de la partícula, entonces para que la (A-26) no tome valores infinitos en $r = 0$, debe ser $C_1 = 0$.

Para determinar C_2 se hace uso de (A-14) y (A-15) a las que se aplica la transformación de Laplace; la ecuación (A-14) transformada da lugar a:

$$V (cF - C_0) = - \frac{3W D_i \alpha_p}{\rho_p r_0} \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (A-27)$$

haciendo lo mismo con (A-15) queda:

$$k_g \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} F - f \right) = D_i \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (A-28)$$

Despejando la función F entre las (A-27) y (A-28) da:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} F = f + \frac{D_i}{k_g} \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} \left\{ \frac{1}{s} \left[C_0 - \frac{3W D_i \alpha_p}{\rho_p r_0} \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} \right] \right\} \quad (A-29)$$

Si recordamos ahora la (49), el segundo miembro de (A-29) se simplifica,

La solución particular de (A-19) es muy sencilla:

$$f = \frac{c_0}{s} \quad (A-25)$$

con lo que la solución general de la ecuación es:

$$f = \frac{1}{\sqrt{-\beta s} r} (C_1 \cos \sqrt{-\beta s} r + C_2 \sin \sqrt{-\beta s} r) + \frac{c_0}{s} \quad (A-26)$$

Para determinar C_1 y C_2 hay que aplicar condiciones de contorno y condiciones límites. Una de ellas es muy sencilla y consiste en evaluar la función f para $r = 0$. Como el seno y coseno son funciones acotadas en todo el campo, y la función f ha de ser finita en el centro de la partícula, entonces para que la (A-26) no tome valores infinitos en $r = 0$, debe ser $C_1 = 0$.

Para determinar C_2 se hace uso de (A-14) y (A-15) a las que se aplica la transformación de Laplace; la ecuación (A-14) transformada da lugar a:

$$V (cF - C_0) = - \frac{3W D_1 \alpha_p}{\rho_p r_0} \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (A-27)$$

haciendo lo mismo con (A-15) queda:

$$k_g \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} F - f \right) = D_1 \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (A-28)$$

Despejando la función F entre las (A-27) y (A-28) da:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} F = f + \frac{D_1}{k_g} \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} \left\{ \frac{1}{s} \left[C_0 - \frac{3W D_1 \alpha_p}{\rho_p r_0} \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} \right] \right\} \quad (A-29)$$

Si recordamos ahora la (49), el segundo miembro de (A-29) se simplifica,

y queda la expresión:

$$f + \frac{D_1}{k_g} \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{\frac{s}{\alpha_p (1-\alpha_1)} \alpha_1}{s} - \frac{3 D_1}{r_0 s} \left(\frac{df}{ds} \right)_{r=r_0} \quad (A-30)$$

Agrupando términos semejantes, queda:

$$\left(\frac{D_1}{k_g} \right) + \frac{3 D_1}{r_0 s} \left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1-\alpha_1)} C_0}{s} - f \quad (A-31)$$

El valor de la función f y su derivada evaluados ambos en el punto $r=r_0$ son, al recordar (A-26) :

$$f_{r=r_0} = \frac{c_0}{s} + C_2 \frac{\sin r_0 \sqrt{-\beta s}}{r_0 \sqrt{-\beta s}} \quad (A-32)$$

$$\left(\frac{df}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{C_2}{r_0} \left(\cos r_0 \sqrt{-\beta s} - \frac{\sin r_0 \sqrt{-\beta s}}{r_0 \sqrt{-\beta s}} \right) \quad (A-33)$$

Es conveniente definir un nuevo parámetro, que contine a su vez el parámetro de transformación s , y que simplifica las ecuaciones (A-32) y A-33) :

$$\gamma = r_0 \sqrt{-\beta s} \quad (A-34)$$

Sustituyendo (A-32) y (A-33) en (A-31) y teniendo en cuenta (A-34) queda:

$$\left(\frac{D_1}{k_g r_0} + \frac{3 D_1}{r_0^2 s} \right) C_2 \left(\cos \gamma - \frac{\sin \gamma}{\gamma} \right) = \frac{\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1-\alpha_1)} C_0 - c_0}{s} - C_2 \frac{\sin \gamma}{\gamma} \quad (A-35)$$

Agrupando términos:

$$\left[\left(\frac{D_1}{k_g r_0} + \frac{3 D_1}{r_0^2 s} \right) \cos \gamma + \left(1 - \frac{D_1}{k_g r_0} - \frac{3 D_1}{r_0^2 s} \right) \frac{\sin \gamma}{\gamma} \right] C_2 = \frac{\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1-\alpha_1)} C_0 - c_0}{s} \quad (A-36)$$

Si en la expresión, ponemos s en función de γ , según (A-34), da:

$$\left[\left(\frac{D_1}{k_g r_o} - \frac{3 D_1}{\gamma^2} \right) \cos \gamma + \left(1 - \frac{D_1}{k_g r_o} + \frac{3 D_1}{\gamma^2} \right) \frac{\sin \gamma}{\gamma} \right] C_2 =$$

$$= \frac{\beta r_o^2}{\gamma^2} \left(c_o - \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o \right) \quad (A-37)$$

De nuevo introducimos otros dos nuevos parámetros que simplifican la expresión anterior, son:

$$\delta = \frac{D_1}{k_g r_o} \quad (A-38)$$

$$\xi = D_1 \quad (A-39)$$

con lo que la ecuación (A-37) se simplifica:

$$\left\{ (\delta \gamma^2 - 3 \xi) \cos \gamma + [(1 - \delta) \gamma^2 + 3 \xi] \frac{\sin \gamma}{\gamma} \right\} C_2 = \beta r_o^2 \times$$

$$\times \left[c_o - \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o \right] \quad (A-40)$$

despejando C_2 de (A-40) e introduciendo este valor en (A-26) queda finalmente:

$$f = \frac{\beta r_o^2 \left[c_o - \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o \right]}{(\delta \gamma^2 - 3 \xi) \cos \gamma + [(1 - \delta) \gamma^2 + 3 \xi] \frac{\sin \gamma}{\gamma}} \times \frac{r_o}{\gamma} \times \frac{\sin \gamma \frac{r}{r_o}}{r} +$$

$$+ \frac{C_o}{s} \quad (A-41)$$

expresión de la que habrá que obtener su transformada inversa para tener la función deseada $c(r, t)$.

La transformada inversa del segundo término es elemental, y corresponde a

c_0 ; para hallar la transformada inversa del primer término, se aplicará el método de los residuos, según el cual la función $c(r, t)$ se obtiene como la suma de residuos $\rho_n(r, t)$ de la función transformada $f(r, s)$, la cual, como en este caso, debe ser analítica en todo el plano.

$$c(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n(r, t) \quad (A-42)$$

Los residuos del primer término de la función (A-43) se hallan calculando el límite de la expresión:

$$\rho_n(r, t) = \lim_{s \rightarrow s_n} (s - s_n) e^{st} f_1(r, s) \quad (A-43)$$

en donde s_n son los polos de la función $f_1(r, s)$ que representa el primer término de la ecuación (A-41).

Para $s = 0$ se tiene un punto singular, ya que si $s = 0$, y tanto r_0 como β son distintos de cero, $\gamma = 0$, $\sin \gamma = 0$, de modo que al intentar hallar el residuo, se obtiene una expresión indeterminada; por tanto, el límite que figura en (A-43) deberá hallarse por métodos indirectos. Así:

$$\rho_0(r, t) = \lim_{s \rightarrow 0} s e^{st} f_1(r, s) = \frac{\beta r_0^3 \left[c_0 - \frac{1}{p(1-l)} c_0 \right]}{r} \lim_{s \rightarrow 0} s e^{st} \frac{\sin \left(\gamma \frac{r}{r_0} \right)}{(\delta \gamma^2 - 3 \varepsilon) \gamma \cos \gamma + [(1-\delta) \gamma^2 + 3 \varepsilon] \sin \gamma}$$

para hallar el límite de esta expresión, puesto que tanto el numerador como el denominador son funciones continuas en γ , podremos desarrollar éstos en serie:

$$\text{Numerador} = N = s e^{st} \sin \left(\gamma \frac{r}{r_0} \right) = - \frac{\gamma^2}{\beta r_0^2} e^{-\frac{\gamma^2}{\beta r_0^2} t} \sin \left(\gamma \frac{r}{r_0} \right)$$

Desarrollando las funciones seno y exponencial, queda:

$$N = - \frac{\gamma^2}{\beta r_o^2} \left[1 - \frac{t}{\beta r_o^2} \gamma^2 + \left(\frac{t}{\beta r_o^2} \right)^2 \frac{\gamma^4}{2!} - \left(\frac{t}{\beta r_o^2} \right)^3 \frac{\gamma^6}{3!} + \dots \right]$$

$$\left[\gamma \frac{r}{r_o} - \dots - \left(\frac{r}{r_o} \right)^3 \frac{\gamma^3}{3!} + \left(\frac{r}{r_o} \right)^5 \frac{\gamma^5}{5!} \dots \right] = \frac{\gamma^3}{\beta r_o^3} r \left[1 - \frac{t}{\beta r_o^2} \gamma^2 + \left(\frac{t}{\beta r_o^2} \right)^2 \frac{\gamma^4}{2!} - \left(\frac{t}{\beta r_o^2} \right)^3 \frac{\gamma^6}{3!} + \dots \right] \left[1 - \left(\frac{r}{r_o} \right)^2 \frac{\gamma^2}{3!} + \left(\frac{r}{r_o} \right)^4 \frac{\gamma^4}{5!} \dots \right]$$

$$\text{Denominador} = D = (\delta \gamma^2 - 3 \varepsilon) \gamma \cos \gamma + [(1-\delta) \gamma^2 + 3 \varepsilon] \sin \gamma$$

Reagrupando los términos más convenientemente, tenemos:

$$D = (\delta \gamma^2 - 3 \varepsilon) (\gamma \cos \gamma - \sin \gamma) + \gamma^2 \sin \gamma$$

Desarrollando las funciones sen γ , cos γ , se tiene:

$$D = (\delta \gamma^2 - 3 \varepsilon) \left[\left(\gamma - \frac{\gamma^3}{2!} + \frac{\gamma^5}{4!} - \frac{\gamma^7}{6!} + \dots \right) + \left(-\gamma + \frac{\gamma^3}{3!} - \frac{\gamma^5}{5!} + \frac{\gamma^7}{7!} - \dots \right) \right] + \gamma^2 \left(\gamma - \frac{\gamma^3}{3!} + \frac{\gamma^5}{5!} - \frac{\gamma^7}{7!} + \dots \right) - \left(-\frac{\gamma^3}{3!} + \frac{\gamma^5}{5!} - \frac{\gamma^7}{7!} + \dots \right) + \gamma^3 \left(1 - \frac{\gamma^2}{3!} + \frac{\gamma^4}{5!} - \frac{\gamma^6}{7!} + \dots \right) = \gamma^3 \left[(\delta \gamma^2 - 3 \varepsilon) \left(-\frac{1}{3} + \frac{\gamma^2}{30} - \frac{\gamma^4}{840} + \dots \right) + \left(1 - \frac{\gamma^2}{6} + \frac{\gamma^4}{120} - \frac{\gamma^6}{5040} + \dots \right) \right]$$

El residuo ρ_o será por tanto:

$$\rho_o(r, t) = \frac{\beta r_o^3 \left[c_o - \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} c_a \right]}{r} \quad \lim_{s \rightarrow 0}$$

$$-\frac{\gamma^3}{\beta r_o^3} r \left[1 - \frac{t}{\beta r_o^2} \gamma^2 + \left(\frac{t}{\beta r_o^2} \right)^2 \frac{\gamma^4}{2!} - \dots \right] \left[1 - \left(\frac{r}{r_o} \right) \frac{\gamma^2}{3!} + \left(\frac{r}{r_o} \right)^2 \frac{\gamma^4}{5!} - \dots \right]$$

$$\gamma^3 (\delta \gamma^2 - 3\varepsilon) \left(-\frac{1}{3} + \frac{\gamma^2}{30} - \frac{\gamma^4}{840} + \dots \right) + \left(1 - \frac{\gamma^2}{6} + \frac{\gamma^4}{120} - \dots \right)$$

$$= \left[c_o - \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} c_o \right] \lim_{s \rightarrow 0}$$

$$-\left[1 - \frac{t}{\beta r_o^2} \gamma^2 + \left(\frac{t}{\beta r_o^2} \right) \frac{\gamma^4}{2!} - \dots \right] \left[1 - \left(\frac{r}{r_o} \right) \frac{\gamma^2}{3!} + \left(\frac{r}{r_o} \right)^2 \frac{\gamma^4}{5!} - \dots \right]$$

$$(\delta \gamma^2 - 3\varepsilon) \left(-\frac{1}{3} + \frac{\gamma^2}{30} - \frac{\gamma^4}{840} + \dots \right) + \left(1 - \frac{\gamma^2}{6} + \frac{\gamma^4}{120} - \dots \right)$$

El límite de la fracción anterior, será sencillamente:

$$\frac{-1}{-3\varepsilon \left(-\frac{1}{3} \right) + 1} = \frac{-1}{1 + \varepsilon}$$

Con lo que el residuo será:

$$g_o(r, t) = \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} c_o - c_o \right] \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (A-44)$$

Los demás residuos ya dan lugar a expresiones definidas al aplicar la ecuación (A-43). Se obtienen, averiguando los ceros no nulos del denominador de la función $f_1(r, s)$, o sea de la expresión:

$$(\delta \gamma^2 - 3\varepsilon) \gamma \cos \gamma + \left[(1 - \delta) \gamma^2 + 3\varepsilon \right] \sin \gamma = 0 \quad (A-45)$$

Reagrupando términos, resulta la ecuación trascendente:

$$\frac{\tan \gamma}{\gamma} = \frac{\delta \gamma^2 - 3\varepsilon}{(\delta - 1)\gamma^2 - 3\varepsilon} \quad (A-46)$$

cuyas soluciones positivas no nulas, darán los ceros de la ecuación (A-41).

La resolución de la ecuación (A-46) hay que hacerla por aproximaciones sucesivas, o bien gráficamente como indica la figura IX.6.1, en la que se obtienen las intersecciones de las funciones:

$$\eta = \frac{\tan \gamma}{\gamma} ; \quad \kappa = \frac{\delta \gamma^2 - 3\varepsilon}{(\delta - 1)\gamma^2 - 3\varepsilon} \quad (A-47)$$

para un caso particular en que $\delta = 0.01$; $\varepsilon = 1.333$, y por tanto:

$$\kappa = \frac{4 - 0.01 \gamma^2}{4 + 0.99 \gamma^2}$$

Las soluciones sucesivas γ_n de la ecuación (A-46) darán lugar a los residuos:

$$\begin{aligned} \rho_n(r, t) &= \frac{\beta r_o^3}{r} \left[c_o - \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} c_o \right] \times \\ &\times \lim_{s \rightarrow s_n} \frac{(s - s_n) e^{st} \sin\left(\gamma \frac{r}{r_o}\right)}{(\delta \gamma^2 - 3\varepsilon) \gamma \cos \gamma + [(1 - \delta) \gamma^2 + 3\varepsilon] \sin \gamma} = \\ &\gamma \rightarrow \gamma_n \\ &= \frac{\beta r_o^3}{r} \left[c_o - \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} c_o \right] \times \\ &\times \lim_{\gamma \rightarrow \gamma_n} \frac{-\frac{1}{\beta r_o^2} (\gamma^2 - \gamma_n^2) e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma^2} \sin\left(\gamma \frac{r}{r_o}\right)}{(\delta \gamma^2 - 3\varepsilon) \gamma \cos \gamma + [(1 - \delta) \gamma^2 + 3\varepsilon] \sin \gamma} \quad (A-48) \end{aligned}$$

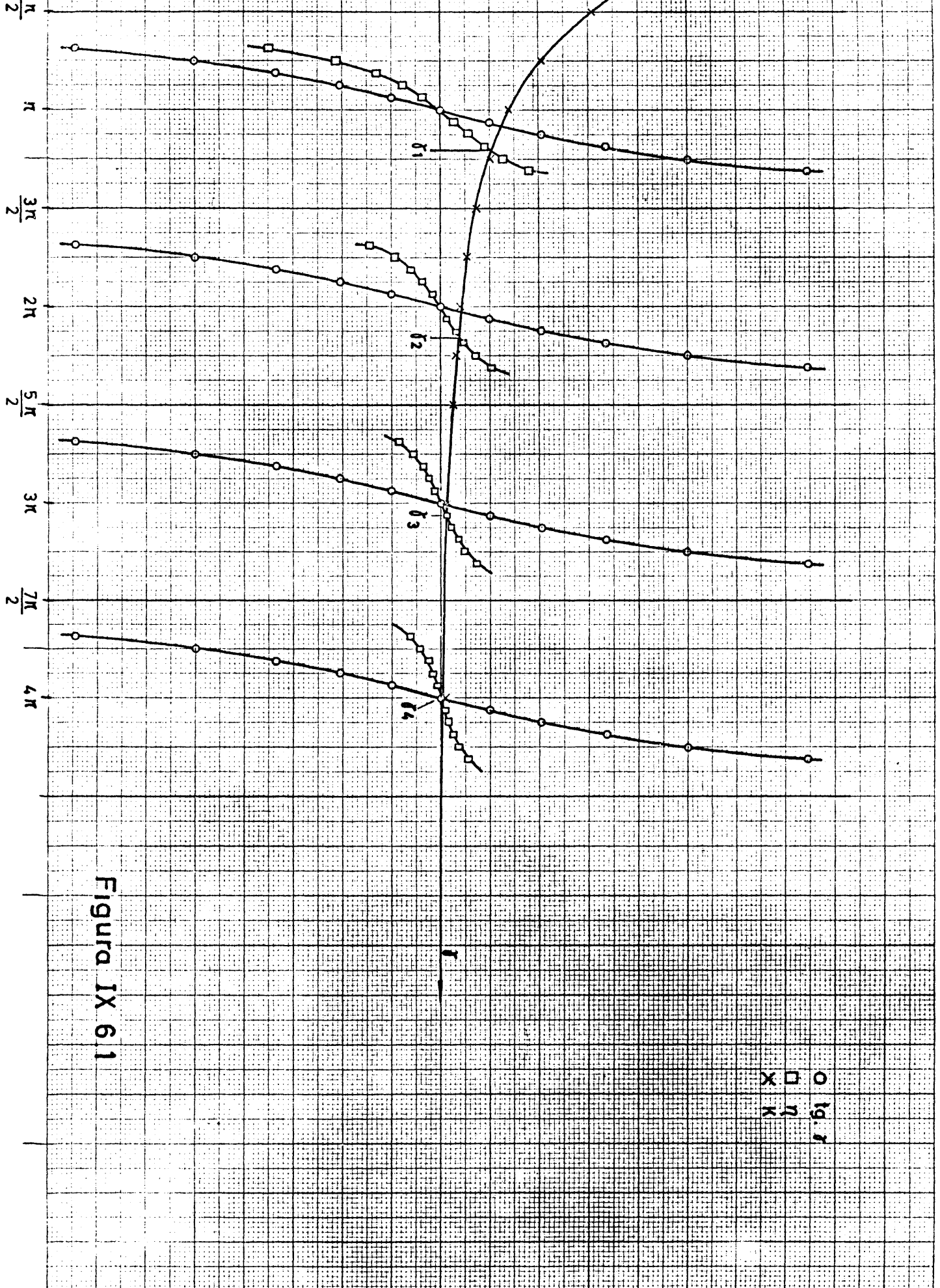


Figura IX 6.1

Para hallar el límite de la expresión anterior, podemos desarrollar el denominador en serie de Taylor alrededor de γ_n , ya que es analítico en todo el campo, con lo que se tiene:

$$\text{Denominador, } D(\gamma) = D(\gamma_n) + D'(\gamma_n)(\gamma - \gamma_n) + \frac{D''(\gamma_n)}{2!}(\gamma - \gamma_n)^2 + \dots$$

(A-51)

Ahora bien, como las γ_n son los valores que anulan el denominador, como expresa la ecuación (A-45), entonces $D(\gamma_n) = 0$, con lo que sustituyendo (A-49) en la ecuación (A-48) tenemos:

$$\rho_n(r, t) = \frac{\beta r_o^3}{r} \left[c_o - \frac{\alpha_1}{\alpha_p(1 - \alpha_1)} c_o \right] \times$$

$$- \frac{1}{\beta r_o^2} (\gamma + \gamma_n)(\gamma - \gamma_n) e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma^2} \sin\left(\gamma \frac{r}{r_o}\right)$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow \gamma_n} \frac{\frac{1}{\beta r_o^2} (\gamma + \gamma_n)(\gamma - \gamma_n) e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma^2} \sin\left(\gamma \frac{r}{r_o}\right)}{D'(\gamma_n)(\gamma - \gamma_n) + \frac{D''(\gamma_n)}{2!}(\gamma - \gamma_n)^2 + \frac{D'''(\gamma_n)}{3!}(\gamma - \gamma_n)^3 + \dots} =$$

$$= \frac{r_o}{r} \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p(1 - \alpha_1)} c_o - c_o \right]$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow \gamma_n} \frac{(\gamma + \gamma_n) e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma^2} \sin\left(\gamma \frac{r}{r_o}\right)}{D'(\gamma_n) + \frac{D''(\gamma_n)}{2!}(\gamma - \gamma_n) + \frac{D'''(\gamma_n)}{3!}(\gamma - \gamma_n)^2 + \dots}$$

(A-52)

Al pasar al límite, todos los sumandos del denominador, excepto el primero, se anulan, ya que las sucesivas derivadas del denominador evaluadas en γ_n

son finitas, y los paréntesis en cambio se anulan. El residuo queda por tanto:

$$\rho_n(r, t) = \frac{r_0}{r} \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} c_0 - c_0 \right] \frac{2 \gamma_n e^{-\frac{t}{\beta r_0^2} \gamma_n^2} \sin(\gamma_n \frac{r}{r_0})}{D'(\gamma_n)} \quad (A-51)$$

La derivada de la función $D(\gamma)$ vale:

$$D'(\gamma) = \gamma \left[(2\delta + 1) \gamma \cos \gamma - (\delta \gamma^2 - 3\epsilon + 2\delta - 2) \sin \gamma \right] \quad (A-52)$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación (A-51) queda finalmente:

$$\rho_n(r, t) = \frac{r_0}{r} \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} c_0 - c_0 \right] \times \frac{2 e^{-\frac{t}{\beta r_0^2} \gamma_n^2} \gamma_n^2 \sin(\gamma_n \frac{r}{r_0})}{(2\delta + 1) \gamma_n \cos \gamma_n - [\delta \gamma_n^2 - 3\epsilon + 2(\delta - 1)] \sin \gamma_n} \quad (A-53)$$

Con ello se dispone ya de todos los elementos de la solución general buscada que son:

a) La transformada inversa del segundo término de la ecuación (A-41) que es

c_0 .

b) El residuo en el punto singular $\gamma = 0$, que se ha obtenido en (A-44)

c) Los residuos de la expresión (A-53) que habrán de sumarse, según la ecuación (A-42).

La solución general es pues:

$$c(r,t) = c_o + \frac{\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o}{1 + \xi} + \frac{2 r_o}{r} \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 + \alpha_1)} C_o - c_o \right] x$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2} \gamma_n^2 \sin(\gamma_n \frac{r}{r_o})}{(2\delta + 1) \gamma_n \cos \gamma_n + [\delta \gamma_n^2 - 3\xi + 2(\delta - 1)] \sin \gamma_n} \quad (A-54)$$

La medida experimental de la concentración del soluto en el gas de los poros es muy difícil, si no imposible, de obtener; por ello se hace uso de los balances globales de materia para transformar esta expresión en otra en la que aparezca la concentración del gas en la solución, que ya es susceptible de medida.

El balance general de materia viene expresado por la ecuación (50), la cual teniendo en cuenta la ecuación (49) y la definición del parámetro ξ , según la expresión (A-39), queda reducida a:

$$-\frac{\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)}}{\frac{dC}{dt}} = \frac{3\xi}{\beta r_o} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad (A-55)$$

Hallando pues la derivada respecto a r de la ecuación (A-54) se tiene:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 2 r_o \left[\frac{\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o}{r} \right] x$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2}}{\left\{ (2\delta+1) \gamma_n \cos \gamma_n + \left[\delta \gamma_n^2 - 3\varepsilon + 2(\delta-1) \right] \sin \gamma_n \right\}} \times$$

$$\times \frac{r \frac{\gamma_n}{r_o} \cos \left(\gamma_n \frac{r}{r_o} \right) - \sin \left(\gamma_n \frac{r}{r_o} \right)}{r^2}$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=r_o} = 2 r_o \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o \right] \times$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2}}{\gamma_n \cos \gamma_n - \sin \gamma_n} \right\} \frac{\gamma_n \cos \gamma_n - \sin \gamma_n}{r_o^2}$$

Introduciendo este resultado en la ecuación (A-55) e integrando entre el tiempo cero, en que la concentración del gas es C_o y un tiempo t , se tiene:

$$\left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} (C_o - c_o) \right] = \frac{3\varepsilon}{\beta r_o^2} 2 \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o \right] \times$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\frac{\gamma_n \cos \gamma_n - \sin \gamma_n}{r_o^2}}{\left\{ \frac{e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2}}{\gamma_n \cos \gamma_n - \sin \gamma_n} \right\}} \right\} \int_0^t e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2} dt =$$

$$= \frac{6\varepsilon}{\beta r_o^2} \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o \right] \times$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\gamma_n \cos \gamma_n - \sin \gamma_n}{\gamma_n^2} \right\} \frac{\beta r_o^2 \left[1 - e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2} \right]}{\gamma_n^2} \quad (A-56)$$

Cuando transcurre un tiempo suficientemente largo, la mezcla gaseosa y el adsorbente alcanzan un estado estacionario, que es el estado de equilibrio. En estas condiciones la concentración del soluto en la solución gaseosa y en los poros es la misma, hecha la correspondiente corrección de unidades. Por otra parte, como las magnitudes γ_n , β y r_o son positivas, resulta que para $t \rightarrow \infty$ la exponencial de la ecuación (A-56) tiende a cero; con ello:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} (C_o - C_\infty) = \frac{6 \varepsilon}{\beta r_o^2} \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o \right] x$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\beta r_o^2 (\gamma_n \cos \gamma_n - \sin \gamma_n)}{\gamma_n^2} \right\} \gamma_n^2 \quad (A-57)$$

Sustituyendo por tanto en la ecuación (A-56) el valor de C_o que se obtiene de la ecuación (A-57), tenemos:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C = \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_\infty + 6 \varepsilon \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o \right] x$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2} (\gamma_n \cos \gamma_n - \sin \gamma_n)}{\gamma_n^2} \right\} \gamma_n^2 \quad (A-58)$$

El valor de C_∞ , aunque podría obtenerse de los datos de equilibrio del sistema, es preferible expresarlo en función de las condiciones iniciales conocidas pa ello, expresamos el número total de moles de soluto transferidas desde la condición inicial hasta la condición estacionaria de equilibrio y que pasan desde la

solución hacia el adsorbente y los poros del mismo.

$$V (C_o - C_\infty) = \frac{W \alpha_p}{\rho_p} (C_\infty - c_o) + \frac{W}{\rho_p} (1 - \alpha_p) (n_\infty - n_o) \quad (A-59)$$

Recordando la expresión (49), la ecuación (A-35) queda:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} (C_o - C_\infty) = (c_\infty - c_o) + \frac{1 - \alpha_p}{\alpha_p} (n_\infty - n_o) \quad (A-60)$$

y con la ecuación de equilibrio (38) resulta:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} (C_o - C_\infty) = (1 + k) (c_\infty - c_o) \quad (A-61)$$

Recordando ahora las ecuaciones (A-17) y (A-39), resulta que $1 + k = \xi$, así que despejando de la ecuación (A-61) el valor de C_∞ da:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_\infty = \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o + \xi c_o - \xi c_\infty \quad (A-62)$$

En las condiciones finales de equilibrio se cumple que:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_\infty = c_\infty$$

así que teniendo esto en cuenta, la ecuación (A-62) queda:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} (1 + \xi) C_\infty = \frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o + \xi c_o \quad (A-63)$$

Sustituyendo este valor de C_∞ en la ecuación (A-58) se tiene:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C = \frac{\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o + \xi c_o}{1 + \xi} + \delta \xi \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o \right] x$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \operatorname{sen} \gamma_n) e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2}}{\gamma_n^2} \left\{ \right.$$

Esta ecuación se presta a normalizar la concentración C, de modo que se obtenga una función adimensional. Para ello se resta a los dos miembros el parámetro c_o con lo que se obtiene:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C - c_o = \frac{\frac{\alpha_2}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o}{1 + \varepsilon} + 6 \varepsilon \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C_o - c_o \right] x$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \operatorname{sen} \gamma_n) e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2}}{\gamma_n^2} \left\{ \right.$$

o bien

$$\frac{\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_1)} C - c_o}{\frac{\alpha_1}{\alpha_p (1 - \alpha_2)} C_o - c_o} = Y = \frac{1}{1 + \varepsilon} + 6 \varepsilon x$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \operatorname{sen} \gamma_n) e^{-\frac{t}{\beta r_o^2} \gamma_n^2}}{\gamma_n^2 \left\{ (2\delta + 1) \gamma_n \cos \gamma_n + [\delta \gamma_n^2 - 3\varepsilon + 2(\delta - 1)] \operatorname{sen} \gamma_n \right\}}$$

(A-64)

forma adimensional que es la solución definitiva del problema.

PROGRAMA DIPOR

F. OLTRA

DIMENSION ALAMB(300)' COEF(300)

COMMON UVED,UVE'ROP'RO'ALFAP'ALFAS'RAD'AKI'GE'ROM'AMUM'EMEM'TEMP'P'DEI'

1OMEGAD'C'T'BETA'GAMA'AV'REM'DELTA'DG'SCH'AKG'EP8'ETA'AK'OMG'ALAMB'SIG'

2TAU'FI'TERM'COEF

READ 1001'NUM'FE'CHA

PRINT 1002'NUM'FE'CHA

READ 1003,UVED

READ 1004'ALFAS

PRINT 1005'UVED'ALFAS

READ 1004'RAD

READ 1004'RO

READ 1004'ROP

READ 1004'ALFAP

PRINT 1006'RAD'RO'ROP'ALFAP

READ 1003'UVE

READ 1004'GE

READ 1003'TEMP

READ 1004'P

READ 1003'C

PRINT 1007'UVE'GE'TEMP'P'C

READ 1003'ROM'AMUM'EMEM

READ 1004'OMEGAD

PRINT 1008'ROM'AMUM'EMEM'OMEGAD

READ 1004'AK1

PRINT 1009'AK1

AL=ALFAP+(1.-ALFAP)*AK1

BETA=AL*UVED/(ROP*UVE)

AV=(3.*(1.-ALFAS))/RAD

REM=6.*GE/(AMUM*AV)

DELTA=(1.-ALFAS)**0.2

DG=(0.001858*0.731*TEMP**1.5)/(P*OMEGAD*3.495**2)

```

SCH=AMUM/(ROM*DG)
AKGC=DELTA*GE/(C*EMEM*SCH*0.6667)
IF (REM-100.)1'2'2
1 AKG=17.AKGC/REM
GO TO 3
2 AKG=1.46*AKGC/(REM*0.41)
3 PRINT 1010'BETA'REM'DG'SCH'AKG
21 READ 1004'DEI
EPS=DEI/(AKG*RAD)
GAMA=AL/(ALFAP*DEI)
PRINT 1011'DEI'EPS'GAMA
DARG=S=0
DO 15 I=1'300
M=I
DARG1=-1.5707960
DARG2= 1.5707960
DIF1 --1.
DIF2 ++1.
S= S+3.1415926
102 IA=1
103 ARG =DARG+S
AK=3.*BETA-EPS*ARG**2
DIF=TAN(DARG)/ARG - AK/(AK+ARG**2)
IF (DIF) 115'111'105
105 DIF 2=DIF
DARG2=DARG
GO TO (106'108'IA
106 ETA =DARG1
GO TO 110
115 DIF1=DIF
DARG1=DARG
GO TO (107'108)'IA
107 ETA =DARG2

```

IA=2

GOT TO 103

108 ARG1=DARG1 + S

ARG2=DARG2 +S

IF ((ARG2-ARG1)/ARG2-0.000001)111'111'109

109 DARG=DARG1-(DARG2-DARG1)*DIF1/(DIF2-DIF1)

GO TO 102

111 OMG=ARG

ALAMB(I) = - (OMG**2)/(GAMMA**RAD**2)

SIG=OMG**COS(OMG)

TAU=SIN(OMG)

FI=(-AK+2.*(EPS-1.))*TAU

COEF (I) =6.*BETA*(SIG-TAU)/(((1.+2.*EPS)*SIG-FI)*OMG**2)

IF (COEF(I)-0.0001)-0.0001)13'13'14

14 PRINT 1012'OMG'ALAMB(I)'COEF(I)

15 CONTINUE

PRINT 1015'

13 CONTINUE

PRINT 1015'

13 PRINT 1013'

TE=0.001

16 DO 18 J=1'9

SUMA=0.

DO 17 I=1'M

TIEMPO=FLOAT(J)*TE

TERM=COEF(M+1-I)*EXP(ALAMB(M+1-I)*TIEMPO)

17 SUMA=SUMA+TERM

EFE=1./(1.+BETA)+SUMA

18 PRINT 1014'TIEMPO'EFE

IF (SUMA-0.01)

19 TE=10.*TE

GO TO 16

20 GO TO 21

1001 FORMAT (13'7X'A5'A5)
 1002 FORMAT (14HPROGRAMA DIPOR'21X13HPROBLEMA NUM.13'5X7HFECHA A5'A5)
 1003 FORMAT (E10.6)
 1004 FORMAT (F10.6)
 1005 FORMAT (2/'15HDATOS DEL LECHO'20X5HVED=E11.4'4X6HALFAS=F10.6)
 1006 FORMAT (2/'20HDATOS DEL ADSORBENTE'15X4HRAD=F10.6'6X3HRO=10.6'7X
 4HROP=F10.6'6X6HALFAP=F10.6)
 1007 FORMAT (2/'23HDATOS DE LA INSTALACION'12X4HVE=E12.5'4X3HGE=
 F10.6'7X5HTEMP=E12.5'3X2HP=F10.6'2X2HC=E12.5)
 1008 FORMAT (2/'24HPROPIEDADES DE LA MEZCLA'11X4HROM=E12.5'4X5HAMUM=
 E12.5'3X5HEMEM=E12.5'3X7HOMEGAD=F10.6)
 1009 FORMAT (2/'24HPENDIENTE DE LA ISOTERMA'11X4HAK1=F14.6'4/'20HVA
 RIABLES AUXILIARES)
 1010 FORMAT (2/'5HBETA=E15.7'3X4HREM=E15.7'3X3HDG=E15.7'3X4HSCH=
 E15.7'3X4HAKG=E15.7)
 1011 FORMAT (2/'23HCOEFICIENTE DE DIFUSION'12X4HDEI=F10.6'5X4HEPS=
 E15.7'5XSHGAMA=E15.7'4/'6X6HOMG(I)'14X7HLAMB(I)'15X7HCOEF(I))
 1012 FORMAT (E15.7'6X'E15.7'6X'E15.7)
 1013 FORMAT (4/'10HRESULTADOS'2/'2X6HTIEMPO'16X7HFUNCION)
 1014 FORMAT (F10.6'10X'E15.7)
 1015 FORMAT (4/'41HEL NUMERO DE COEFICIENTES ES MAYOR QUE 300)
 END

CAPITULO .X.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

X.- Referencias Bibliográficas.

- (1) Mantell, C.L. "Adsorption". Ed. Mc-Graw-Hill. New York (1951) 2^a Ed.
- (2) Drew, T.B.; Hoopes, J.W.; "Advances Chemical Engineering". Vol.II Ed.Academic Press. 1958.
- (3) Perry, J.H. "Chemical Engineer's Handbook". Sección 16. Mc-Graw-Hill. New York (1963). 4^a Ed.
- (4) Kozlova, T.I., et al.; Journ. Appld. Chem. USSR. 39, 1608 (1966)
- (5) Lezin, Y.S. ; Jour. Phys. Chem. USSR 40, 1318 (1966)
- (6) Todes, O.M., et al.; Intl. Chem. Eng. 2, 447, (1967)
- (7) Satterfield, C.N., et al; A.I.Ch. E. Journal, 13, 731 (1967)
- (8) Kunii, D., et al.; Intl. Jour. Heat Mass Transfer 10, 845 (1967)
- (9) Kosteckí, J.A., et al.; Chem. Eng. Prog. Sympos. Series, 63, 90 (1967)
- (10) Ramamurthy, A.V., et al.; Indian Chem. Eng. 9, T15 (1967)
- (11) Badea, L.; Revista de Chimie (Rumania), 18, 427 (1967)
- (12) Sittig, M. "Industrial gases. Manufacture and aplicaciones" Edit. NDC. 1967.
- (13) Spode, E., et al.; Kernenergie 1, 165 (1958)
- (14) Eshaya, A.M., et al.; BNL - 724, (1961)
- (15) Keilholtz, G.W.; ORNL - NSIC - 13 (1966)
- (16) Ackerman, F.J., et al.; UCRL - 14990 (1966)
- (17) Rai, R.S., et al.; Radiochim. Acta 5, 30 (1966)
- (18) Tsuneco, T.; ORNL - P - 1811 (1966)
- (19) Gareis, P.I., et al.; Ind. Eng. Chem. 57, 27 (1965)
- (20) Stern, S.A., et al.; Jour. Vacuum Sci. Techn. 2, 165 (1965)
- (21) Weiner, A.L.; Hydrocarbon Process. 45, 125 (1966)
- (22) Fleming, J.B., et al.; Chem. Eng. 71, 69 (1964)
- (23) Razouk, R.I., et al.; Jour. Phys. Chem. 69, 1805 (1965)
- (24) Barneby, H.L.; Jour. Air Pollution Control Assoc. 15, 422 (1965)
- (25) Treybal, R.E.; "Mass Transfer Operations" p-466. Edit. Mc Graw Hill, New York. 1955.
- (26) Hougen, O.A.; Watson, K.M.; Ind. Eng. Chem. 35, 529 (1943)
- (27) Berg, C.; Trans. A.I.Ch.E. 42, 665 (1946)
- (28) Kehde, H., et al.; Chem. Eng. Prog. 44, 575 (1948)
- (29) Kirk, R.E.; Othmer, D.F.; "Encyclopedia of Chem. Techn." Vol. V, p-895. Edit. Interscience Inc. New York (1954)

- (30) Eagleton, L.C.; Bliss, H.; Chem. Eng. Prog. 49, 10, 543 (1953)
- (31) Geser, J.J.; Canjar, L.N.; Am. Inst. Chem. Eng. Journal 8, 4, 494 (1962)
- (32) Campbell, M.L.; Canjar, L.N.; Am. Inst. Chem. Eng. Jour. 8, 4, 540 (1962)
- (33) Roberts, J.K.; "Some problems in adsorption" Edit. Cambridge University Press. (1939).
- (34) Lennard-Jones, J.E.; Trans. Far. Soc. 28, 333 (1932)
- (35) Devonshire,; Proc. Roy. Soc. A-158, 269 (1937)
- (36) Benton, A.F., et al.; Jour. Am. Chem. Soc. 52, 2325 (1930)
- (37) Taylor, H.S.; Jour. Am. Chem. Soc. 53, 2168 (1931)
- (38) Wolkenstein, F.F.; Jour. Phys. Chem. USSR. 27, 159 (1953). Traducción francesa CEA - R - 1651 (1962).
- (39) Hayward, D.O.; Trapnell, B.M.W. "Chemisorption" Edit. Butterworths, London. (1964).
- (40) Langmuir, J.; Jour. Am. Chem. Soc. 54, 2819 (1932)
- (41) Brunauer, S., et al.; Jour. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- (42) Brunauer, S., et al.; Jour. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940)
- (43) Hougen, O.A.; Watson, K.M.; "Chemical Process Principles" Vol. III, p-208. Edit. John Wiley & Sons Inc. (1962).
- (44) Rideal, E.K.; Trans. Far. Soc. 28, 139 (1932)
- (45) Taylor, H.S.; Sherman, A.; Trans Far. Soc. 28, 247 (1932)
- (46) Taylor, H.S.; Jour. Am. Chem. Soc. 53, 578 (1931)
- (47) Benton, A.F.; Trans. Far. Soc. 28, 202 (1932)
- (48) Burrage, L.J.; Trans. Far. Soc. 28, 192 (1932)
- (49) Gamson, B.W.; Chem. Eng. Prog. 47, 1, 19 (1951)
- (50) Hougen, O.A.; Marshall, W.R.; Chem. Eng. Prog. 43, 4, 197 (1947)
- (51) Estrada, J.; Jodra, L.G.; An. Real Soc. Esp. Fis. y Quim. 59(8), 787 (1963).
- (52) Boyd, G.E.; Adamson, A.W.; Myers, L.S.; Jour. Am. Chem. Soc. 69, 2836 (1947).
- (53) Edeskuty, F.J.; Amundson, N.R.; Jour. Phys. Chem. 56, 148 (1952)
- (54) Edeskuty, F.J.; Amundson, N.R.; Ind. Eng. Chem. 44, 7, 1698 (1952)
- (55) Edeskuty, F.J.; Amundson, N.R.; Ind. Eng. Chem. 44, 7, 1704 (1952)
- (56) Carman, P.C.; Proc. Roy. Soc. A-209, 59 (1950)
- (57) Carman, P.C.; Real, F.A.; Trans, Far. Soc. 50, 842 (1952)
- (58) Golbert, K.A.; Alexeyeva, A.V.; Jour. Phys. Chem. 33, 5, 1035 (1959)

- (59) Vian, A.; Jiménez, S.; An. Real Soc. Esp. Fis. y Quim. LB(5), 517 (1954).
- (60) Testin, R.F.; Stuart, E.B.; Chem. Eng. Prog. Symp. Series 63,74, 10 (1967).
- (61) Masamune, Sh.; Smith, J.M.; Am. Inst. Chem. Eng. Jour. 11,1, 34 (1965)
- (62) Masamune, Sh.; Smith, J.M.; Ind. Eng. Chem. Fund. 3, 179 (1964)
- (63) Masamune, Sh.; Smith, J.M.; Am. Inst. Chem. Eng. Jour. 10,2, 246 (1964)
- (64) Masamune, Sh.; Smith, J.M.; Am. Inst. Chem. Eng. Jour. 11,1, 41 (1965)
- (65) Rosen, J.B.; Jour. Chem. Phys. 20, 387 (1952)
- (66) Rosen, J.B.; Ind. Eng. Chem. 46, 1590 (1954)
- (67) De Boer, J.H.; "The dynamical character of adsorption" Edit. Oxford Press. 2 Edic. (1968).
- (68) Barrer, R.M.; Jour. Phys. Chem. 57, 35 (1953)
- (69) Barrer, R.M.; Barrie, J.A.; Proc. Roy. Soc. A-213, 250 (1952)
- (70) Hermana, E.; "Catalizadores sintéticos sílice-alúmina para el craqueo de petróleo". Tesis doctoral (1962)
- (71) Jost, W.; "Diffussion in solids, liquids and gases" p-287 y siguientes. Edit. Academic Press. New York (1952)
- (72) Head, V.P.; Trans. Am. Inst. Mech. Eng. 76, 851 (1954)
- (73) Schönborn, E.M.; Colburn, A.P.; Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 35, 359 (1939)
- (74) Anónimo; "Tri-flat variable área flowmeters". Fisher Porter Co. (1962)
- (75) Reid, R.C.; Sherwood, T.K.; "The properties of gases and liquids" p-523 Edit. Mc-Graw Hill. New York (1966)
- (76) Geser, J.J.; Canjar, L.N.; Am. Inst. Chem. Eng. Jour. 8,4, 494 (1962)
- (77) Campbell, M.L.; Canjar, L.N.; Am. Inst. Chem. Eng. Jour. 8,4, 540 (1962)
- (78) Bradshaw, P.; "Experimental fluid mechanics" p-109. Edit. Pergamon Press. London (1964)
- (79) Anónimo. Petroleum Refiner. 42,11, 164 (1963)
- (80) Hurd, C.B.; et al.; Jour. Phys. Chem. 41, 553 (1937)
- (81) Perry, J.H.; "Chemical Engineers' Handbook" p-183. Edit. Mc-Graw Hill 3 Edic. New York (1953)
- (82) Anónimo. "Propiedades y aplicaciones del silicato de sosa". Foret (1950)
- (83) Prettre, M.; Comunicación presentada al Coloquio sobre "Química-Física de procesos en superficies sólidas" Madrid. Octubre 1964.
- (84) Rentería, E.; Tesis doctoral (1959)

- (85) Brunauer, S.; et al.; Jour. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- (86) Kirk, R.E.; Othmer, D.F.; Obra citada. Vol. 12; p-347
- (87) Othmer, D.F.; "Fluidization" p-11 Edit. Reinhold Publishing Corp. New York (1956)
- (88) Leva, M.; "Fluidización" p-62. Edit. Mac-Graw Hill. New York (1959)
- (89) Miller, C.O.; Logwinuk, A.K.; Ind. Eng. Chem. 43, 1220 (1951)
- (90) Johnson, E.; Inst. Gas Eng. Report No. 378 (1950).
- (91) Hougen, O.A.; Watson, K.M.; Obra citada. Vol. I, p-377
- (92) Emmett, P.H.; Brunauer, S.; Jour. Am. Chem. Soc. 59, 1553 (1937)
- (93) Anónimo. Documento interno del Laboratorio de CEW (Inglaterra)
- (94) Anónimo. Folleto 990-9155 de Perkin-Elmer (1961)
- (95) Hougen, O.A.; Watson, K.M.; Obra citada. Vol. II p-588
- (96) Lewis, W.K.; et al.; Ind. Eng. Chem. 42, 1326 (1950)
- (97) Scarr, R.W.A.; Setterington, R.A.; Proc. Inst. Elect. Eng. 1078,35 (1960)
- (98) Hougen, O.A.; Watson, K.M.; Obra citada. Vol. III, p-1083.